

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Инженерная школа новых производственных технологий (ИШНПТ) \_\_\_\_\_  
Научно-образовательный центр Н.М. Кижнера (НОЦ Н.М. Кижнера) \_\_\_\_\_  
Направление: 18.04.01 «Химическая технология» \_\_\_\_\_  
Профиль: «Химическая технология неорганических веществ и материалов» \_\_\_\_\_

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы
<b>Исследование золы Северной ТЭЦ как наполнителя в серные композиционные материалы</b>

УДК 666.952.2:621.182.9

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ГМ6В	Анненков Алексей Иванович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Фролова И.В.	к.т.н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Черепанова Н.В.	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Волков Ю.В.	к.т.н.		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
НОЦ им. Н.М. Кижнера	Казьмина О.В..	д.т.н. профессор		

Томск – 2018 г.

**Министерство образования и науки Российской Федерации**

федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Запланированные результаты обучения по программе  
18.04.01 «Химическая технология»**

**Планируемые результаты обучения**

<b>Код результата</b>	<b>Результат обучения (выпускник должен быть готов)</b>	<b>Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон</b>
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Применять глубокие естественно-научные, математические и инженерные знания для создания новых материалов	Требования ФГОС (ПК-2, 10, 12), Критерий 5 АИОР (п. 5.2.1), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P2	Применять глубокие знания в области современных технологий химического производства для решения междисциплинарных инженерных задач	Требования ФГОС (ПК-2, 4-7, ОК-4), Критерий 5 АИОР (пп. 5.2.1, 5.2.2), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P3	Ставить и решать инновационные задачи инженерного анализа, связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии	Требования ФГОС (ПК-2), Критерий 5 АИОР (пп. 5.2.1), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на мировом рынке	Требования ФГОС (ПК-1, 17), Критерий 5 АИОР (п. 5.2.3), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области создания новых материалов, современных химических технологий, нанотехнологий	Требования ФГОС (ПК-14-16, ОК-2-6), Критерий 5 АИОР (п. 5.2.4), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P6	Внедрять, эксплуатировать современные высокотехнологичные линии	Требования ФГОС (ПК-1, 10),

<b>Код результата</b>	<b>Результат обучения (выпускник должен быть готов)</b>	<b>Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон</b>
	автоматизированного производства, обеспечивать их высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды	Критерий 5 АИОР (п. 5.2.5), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
<i>Универсальные компетенции</i>		
P7	Использовать глубокие знания по проектному менеджменту для ведения инновационной инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности	Требования ФГОС (ПК-3, 8, 13), Критерий 5 АИОР (п. 5.3.1), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P8	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности	Требования ФГОС (ПК-7, ОК-3) Критерий 5 АИОР (п. 5.3.2), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве члена и руководителя группы, состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации	Требования ФГОС (ПК-9, ОК-4, 5), Критерий 5 АИОР (п. 5.3.3), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P10	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах устойчивого развития	Требования ФГОС (ПК-5, 6, 10), Критерий 5 АИОР (п. 5.3.4, 5.3.5), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P11	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК-11, ОК-1, 2, 6), Критерий 5 АИОР (5.3.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI, ПС рег. 853 от 19.09.2016

Взаимное соответствие целей ООП и результатов обучения и кредитная стоимость результатов обучения представлены в следующих таблицах.

Взаимное соответствие целей ООП и результатов обучения

Результаты обучения	Цели ООП				
	Ц1	Ц2	Ц3	Ц4	Ц5
P1	+	+	+	+	+
P2	+	+		+	+
P3	+	+	+	+	+
P4				+	+
P5			+		
P6	+	+		+	+
P7		+			
P8			+		+
P9		+			+
P10		+	+		+
P11			+	+	+

Кредитная стоимость результатов обучения

Профессиональные компетенции выпускника - 100 кредитов ECTS							Универсальные компетенции выпускника - 20 кредитов ECTS				
Кредиты	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
	19	20	9	19	21	12	2	4	6	4	4

**Министерство образования и науки Российской Федерации**

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа новых производственных технологий (ИШНПТ) \_\_\_\_\_

Научно-образовательный центр Н.М. Кижнера (НОЦ Н.М. Кижнера) \_\_\_\_\_

Направление: 18.04.01 «Химическая технология» \_\_\_\_\_

Профиль: «Химическая технология неорганических веществ и материалов» \_\_\_\_\_

Утверждаю  
Руководитель ООП

\_\_\_\_\_ Казьмина О.В.  
(подпись) (дата)

**Задание**

**На выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
4ГМ6В	Анненкову Алексею Ивановичу

Тема работы:

<b>Исследование золы Северской ТЭЦ как наполнителя в серные композиционные материалы</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	От 21.02.2018 № 1199/с

<b>Срок сдачи студентом выполненной работы</b>	08.06.2018
--	------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ**

<b>Исходные данные к работе</b>	Объекты исследования: золошлаковые материалы Северской теплоэлектроцентрали и сера Норильского горно-обогатительного комбината.
<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	Введение; литературный обзор; объект и методы исследования; расчет и аналитика; финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение; социальная ответственность; заключение.
<b>Перечень графического материала</b>	Слайды презентации

<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент отделения социально-гуманитарных наук, к.ф.н., Черепанова Наталья Владимировна
Социальная ответственность	Доцент отделения контроля и диагностики, к.т.н., Волков Юрий Викторович
Раздел на иностранном языке	Доцент отделения иностранных языков, к.п.н., Парнюгин Александр Сергеевич

<b>Названия разделов которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>
Literature review of ash and slag wastes from thermal power plants

<b>Дата выдача задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал руководитель:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент НОЦ Н.М. Кижнера	Фролова И.В..	к.т.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
4ГМ6В	Анненков Алексей Иванович		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ , РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
4ГМ6В	Анненкову Алексею Ивановичу

<b>Школа</b>	<b>ИШНПТ</b>	<b>ООП</b>	<b>Научно-образовательный центр Н. М. Кижнера</b>
Уровень образования	Магистратура	Направление / Специальность	18.04.01 «Химическая технология»

<b>Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:</b>	
1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Стоимость ресурсов составляет: 2 740 рублей; амортизация специального оборудования за период НИР: 92 300 рублей. Итоговая плановая себестоимость научного исследования составила: 953 764,39.
2. Нормы и нормативы расходных ресурсов	Отчисления на социальные службы составляют: 1 254,48 рублей.
<b>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</b>	
1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	Перспективность НИР средняя
2. Планирование процесса управления НТИ: структура и график поведения, бюджет, риски и организация закупок	Планирование научно-технического проекта
3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Определение ресурсной, финансовой, социальной и экономической эффективности исследования
<b>Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)</b>	

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Черепанова Наталья Владимировна	к.ф.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ГМ6В	Анненков Алексей Иванович		



**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА**  
**«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
4ГМ6В	Анненкову Алексею Ивановичу

<b>Школа</b>	<b>ИШНПТ</b>	<b>Подразделение</b>	<b>НОЦ им. Н.М. Кижнера</b>
<b>Уровень образования</b>	Магистр	<b>Направление/специальность</b>	Химическая технология

<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»</b>	
1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения);</li> <li>- опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы);</li> <li>- негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу);</li> <li>- чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера).</li> </ul>
2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме	

<b>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</b>	
1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей деятельности:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;</li> <li>- действие фактора на организм человека;</li> <li>- приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);</li> <li>- предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства).</li> </ul>
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- механические опасности (источники, средства защиты);</li> <li>- термические опасности (источники, средства защиты);</li> <li>- электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты);</li> </ul> <p>Пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).</p>
3. Охрана окружающей среды: - экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды	<ul style="list-style-type: none"> <li>- защита селитебной зоны;</li> <li>- анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы)</li> <li>- анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);</li> <li>- анализ воздействия объекта на литосферу (отходы);</li> <li>- разработать решения по обеспечению;</li> </ul>
4. Защита в чрезвычайных ситуациях:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- перечень возможных ЧС на объекте;</li> <li>- выбор наиболее типичной ЧС;</li> <li>- разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;</li> <li>- разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС;</li> <li>- разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</li> </ul>

5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>- организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>
<b>Перечень графического материала:</b>	
При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию (обязательно для специалистов и магистров)	- План эвакуации из рабочей лаборатории.

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения контроля и диагностики	Волков Ю.В.	к.т.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ГМ6В	Анненков Алексей Иванович		

## Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 125 страниц текста, 17 рисунков, 31 таблицу, 70 источников и 1 приложение.

Ключевые слова: зола-унос; сера; серощебень; серобетон; техногенное сырьё.

Объекты исследования: зола-унос Северской теплоэлектроцентрали и сера – попутный продукт Норильского горно-металлургического комбината.

Цель работы: исследование физико-механических свойств золы-уноса Северской теплоэлектроцентрали для дальнейшего её использования в качестве наполнителя в производстве серных композиционных материалов; разработка композиций для получения заполнителя – серощебня.

В результате исследования были определены следующие физико-механические показатели золы Северской теплоэлектроцентрали: истинная плотность, насыпная плотность, удельная поверхность, зерновой состав.

Получен серный композиционный материал при сплавлении золы с серой. Результаты определения прочности показали, что полученный серный композиционный материал (серощебень) имеет марку М200 и может использоваться для бетонов общестроительных марок.

Определены физико-механические характеристики полученного композиционного материала: механическая прочность, водопоглощение, плотность.

Рассмотрены модифицирующие добавки, стабилизирующие структуру серного вяжущего. Изучено влияние  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  на прочность и водостойкость серного композиционного материала.

Данная работа актуальна и находит практический интерес в строительной индустрии.

## **Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки**

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ОСТ 34-70-542-2001 «Зола-унос тепловых электростанций. Нормативные характеристики».
2. ГОСТ 3476-74 «Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов».
3. ГОСТ 25818-91 «Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия».
4. ГОСТ 9128–2009 «Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон».
5. ГОСТ 10178–85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия».
6. ГОСТ 26644–85 «Щебень и песок из шлаков тепловых электростанций для бетона. Технические условия».
7. ГОСТ 25818-91 «Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия».
8. ВСН-185-75 «Технические указания по использованию зол уноса и золошлаковых смесей от сжигания различных вида твердого топлива для сооружения земляного полотна и устройства дорожных оснований и покрытий автомобильных дорог».
9. ГОСТ 26644–85 «Щебень и песок из шлаков тепловых электростанций для бетона. Технические условия».
10. ГОСТ 25592–91. «Смеси золошлаковые тепловых электро-станций для бетонов. Технические условия».
11. ТУ 34–70–10347–92. «Отходы ТЭС золошлаковые для производства цемента. Технические условия».
12. ТУ 21–31–2–82. «Зола тепловых электростанций как сырье для производства аглопоритового гравия, керамического кирпича и камней».
13. ГОСТ 127.1-93. «Сера техническая. Технические условия».

14. ГОСТ 12.3.002-75 «Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности».
15. СП 2.2.2.1327-03 «Гигиенические требования к организации технологических процессов, производственному оборудованию и рабочему инструменту».
16. ГОСТ Р 12.1.009-2009 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Термины и определения».
17. ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».
18. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 «Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий».

**Сокращения:**

СКМ – серный композиционный материал

## Оглавление

Введение.....	18
1 Литературный обзор материалов по техногенным отходам.....	20
1.1 Общая характеристика золошлаковых отходов тепловых электростанций.....	20
1.1.2 Классификация золы-уноса.....	22
1.1.3 Направления применения золы-уноса.....	29
1.1.3.1 Золы в цементах и бетонах .....	30
1.1.3.2 Производство бетона .....	35
1.1.3.3 Строительная керамика.....	37
1.1.4 Золошлаковые материалы как техногенное сырьё .....	40
1.1.5 Проблема накопления золошлаковых отходов.....	41
1.2 Сера как техногенное сырьё.....	44
1.2.1 Характеристика и свойства серы.....	45
1.2.2 Мировой опыт утилизации серы.....	47
1.2.3 Производство серобетона.....	48
1.2.4 Производство сероасфальта.....	50
1.2.5 Модифицирование серы.....	52
1.2.6 Теоретические основы выбора оптимального модификатора.....	53
2 Методы исследований.....	56
2.1 Определение зернового состава.....	56
2.2 Определение истинной плотности золы.....	57
2.3 Определение насыпной плотности золы.....	58
2.4 Определение удельной поверхности золы.....	58
2.5 Определение коэффициентов качества и основности золы.....	60
2.6 Определение механической прочности.....	61
2.7 Определение водопоглощения.....	62
3 Результаты проведённых исследований.....	63
3.1 Характеристика объектов исследования.....	63

3.2	Получение серного композиционного материала.....	67
4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	74
4.1	Введение.....	74
4.2	Потенциальные потребители результатов исследования.....	75
4.3	Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	76
4.4	SWOT-анализ.....	77
4.5	Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	79
4.6	Инициация проекта.....	81
4.6.1	Цели и результат проекта.....	81
4.6.2	Организационная структура проекта.....	82
4.7	Планирование управления научно-техническим проектом.....	82
4.7.1	Иерархическая структура работ проекта.....	83
4.7.2	План проекта.....	84
4.8	Бюджет научного исследования.....	85
4.8.1	Расчет материальных затрат научно-технического исследования.....	85
4.8.2	Основная заработная плата.....	86
4.8.3	Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала.....	89
4.8.4	Отчисления на социальные нужды.....	89
4.8.5	Накладные расходы.....	90
5	Социальная ответственность.....	93
5.1	Введение.....	93
5.2	Защита от опасных и вредных факторов.....	94
5.3	Химическая опасность.....	94
5.4	Электробезопасность.....	98
5.5	Метеорологические условия производственной среды.....	99
5.5.1	Шум и вибрация.....	99
5.5.2	Окраска и коэффициенты отражения.....	101



5.5.3 Освещение.....	102
5.5.4 Производственная вентиляция.....	103
5.6 Пожарная безопасность.....	104
5.7 Выводы по разделу.....	104
Заключение.....	106
Список публикаций.....	107
Список используемых источников.....	108
Приложение А	

## **Введение**

На сегодняшний день ситуация по хранению и использованию техногенных отходов приводит к опасному загрязнению окружающей среды, нерациональному использованию природных ресурсов и, как следствие, к значительному экономическому ущербу.

Рассматривая проблему промышленных отходов, в частности вопрос утилизации техногенных материалов предприятий теплоэнергетической области, хотелось бы отметить растущую тенденцию применения техногенных отходов в качестве вторичного сырья в производстве строительных материалов. Их использование позволит решить существенные проблемы, связанные с экологическим и социально-экономическим развитием любого региона страны.

Так же отрицательное воздействие на окружающую среду оказывают соединения серы, занимающие одно из первых мест среди загрязняющих веществ. Сера является побочным продуктом, утилизация которого необходима из-за его возрастающих объемов.

Проблема совместного использования местного сырья и отходов промышленных предприятий является актуальной в наши дни. Использование вторичных материальных ресурсов дает возможность повысить в строительстве энерго- и ресурсосбережение.

Известно, что на основе золы ТЭЦ и технической серы можно изготавливать серное вяжущее и строительные композиции. Обладая параметрами наибольшей золоёмкости и способствуя экономии природных минеральных ресурсов, использование серы и золы ТЭЦ является эффективным направлением решения экологических задач.

*Цель работы:* исследование физико-механических свойств золы-уноса Северской теплоэлектроцентрали для дальнейшего её использования в качестве наполнителя в производстве серных композиционных материалов.

Задачи:

1. Определить следующие физико-механические показатели исследуемой золы: истинная плотность, насыпная плотность, удельная поверхность, зерновой состав;
2. Получить при сплавлении серы с золой-уноса композиционный материал - серощебень;
3. Определить физико-механические характеристики полученного композиционного материала: механическая прочность, водопоглощение, плотность;

Объекты исследования: зола-унос Северской теплоэлектроцентрали и сера – попутный продукт Норильского горно-металлургического комбината.

## 1 Литературный обзор материалов по техногенным отходам

### 1.1 Общая характеристика золошлаковых отходов тепловых электростанций

Механизм образования золошлаковых отходов зависит от ряда показателей, таких как вид топлива; способ сжигания и температура факела; способы золоудаления, сбора и хранения золы. На основании этого выделяют следующие виды золошлаковых отходов [1]:

- *Зола-унос* – уносится с дымовыми газами и осаждается в золоуловителях – циклонах и электрофильтрах, с последующим накоплением в силосных башнях;
- *Топливные шлаки* – при плавлении кокса и осаждении расплавленной части на под топки котла с последующей грануляцией расплава водой;
- *Золошлаковая смесь* – совместное мокрое удаление золы-уноса и топливных шлаков, образующихся в котле с последующей транспортировкой полученной пульпы в золоотвал.

Золошлаковая смесь по плотности шлакового состава подразделяется на смеси с плотным шлаком (средняя плотность зёрен больше  $2,0 \text{ г/см}^3$ ) и с пористым шлаком (средняя плотность зёрен до  $2,0 \text{ г/см}^3$ ). Шлаковая часть золошлаковой смеси включает в себя шлаковый щебень (больше 5мм) и шлаковый песок (0,315-5 мм).

Зерновой состав золошлаковых смесей подразделяется на крупнозернистые, среднезернистые и мелкозернистые фракции (таблица 1.1)

Таблица 1.1 - Характеристика зернистости золошлаковой смеси

Наименование показателя	Значение показателя для различных типов золошлаковых смесей		
	крупнозернистая (К)	среднезернистая (С)	мелкозернистая (М)
Максимальный размер зёрен шлака, мм, не более	40	20	5
Содержание шлаковой составляющей в ЗШС, % по массе	от 50 до 90	от 10 до 50	от 0 до 10
Содержание шлакового щебня в шлаковой составляющей, % по массе	св. 20	до 20	-
Примечание - в ЗШС различных типов содержание зёрен шлака, превышающих максимальный размер зёрен, должно быть не более 10 % по массе.			

*Зола-унос* ТЭС - тонкодисперсный материал, образующийся из минеральной части твердого топлива, сжигаемого в пылевидном состоянии, и улавливаемый золоулавливающими устройствами из дымовых газов тепловых электростанций. В зависимости от типа золоулавливающих устройств зола-унос может улавливаться во влажном или сухом состоянии.

В таблицах 1.2 и 1.3 согласно методическим рекомендациям [2] приведены характеристики кальциевого состава и дисперсности золы-уноса.

Таблица 1.2 - Характеристика кальциевого состава золы-уноса

Вид	Разновидность	Содержание элементов, % по массе, в расчёте на оксиды			
		$CaO+MgO$	$SiO_2+Al_2O_3$	$F_2O_3+FeO+R_2O$	$SO_3$
I Высококальциевые	Высокосульфатные (I-A)	не менее 20	-	-	не менее 5
	Низкосульфатные (I-B)				менее 5
II Низкокальциевые	Кислые (II-A)	менее 20	не более 70	не менее 10	-
	Сверхкислые (II-B)		более 70	менее 10	

Таблица 1.3 - Степень дисперсности золы-уноса

Степень дисперсности	Величина удельной поверхности (по воздухопроницаемости), м <sup>2</sup> /кг	Остаток на сите № 008, % по массе, не более
Низкодисперсная (Нд)	менее 150	30
Среднедисперсная (Сд)	от 150 до 300	20
Высокодисперсная (Вд)	более 300	15

Приведённые ниже показатели золы-уноса оговорены стандартом [3] и распространяются на золу-унос, улавливаемую в сухих золоуловителях на ТЭС, сжигающих твердое топливо Кузнецких марок и месторождений, используемых на Северной теплоэлектроцентрали.

Таблица 1.4 - Физико-химические свойства золы-уноса углей Кузнецкого бассейна

Марка угля		Тощий (Т)	Длиннопламенный и Газовый (Д и Г)	Слабоспекающийся (СС)
Содержание элементов, % в расчёте на оксиды:	SiO <sub>2</sub>	46,0-55,0	59,0-67,0	57,0-60,0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,0-39,0	16,0-23,0	16,0-25,0
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0-17,0	4,4-13,0	6,0-13,0
	CaO	2,0-5,0	2,1-7,2	3,5-5,2
	MgO	0,2-2,4	1,1-4,3	1,3-2,7
	K <sub>2</sub> O	0,2-1,0	1,2-4,2	0,2-1,5
	Na <sub>2</sub> O	0,1-0,7	1,4-1,6	1,0-1,8
	SO <sub>3</sub>	0,2-1,6	0,4-1,8	0,8-1,6
Свободного оксида кальция		1,0	0,6	1,0
Горючих в уносе		0,2-1,3	2,7-12,5	2,2-6,0
Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г:		1500-5200	1860-3660	4000-4500
Плавкость, °C	t <sub>A</sub>	1020-1270	1150-1200	1190-1230
	t <sub>B</sub>	1300-1500	1290-1380	1370-1480
	t <sub>C</sub>	1310-1500	1380-1450	1440 ... >1500

### 1.1.2 Классификация золы-уноса

В настоящее время нет определённой общепризнанной классификации золы-уноса. Имеющиеся на сегодняшний день классификации не согласуются между собой и зависят удобства использования в при различных целях. К примеру, одним из отраслевых стандартов РАО «ЕЭС России» [3] классификация золы-унос, осуществляется на основании месторождений и типов углей. Для золы-уноса, полученных сжиганием углей каждого месторождения, стандарт устанавливает примерные требования по

химическому составу, удельной поверхности после электрофилтра или батарейного циклона, а также температуре плавкости золы. Однако эти нормативы столь широки, что могут использоваться только в качестве информационно-справочного материала, но не руководства при практическом использовании.

Например, для Кузнецкого тощего угля силикатный модуль золы-уноса может колебаться в пределах от 0,8 до 2,0; глинозёмный – от 7,8 до 1,3. Для Ирша-Бородинского угля коэффициент качества золы, аналогичный установленному в ГОСТ 3476 [4] (1) для гранулированного доменного шлака, может изменяться в пределах от 2,3 до 0,4.

$$K = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \quad (1.1)$$

Очевидно, что характеристики химической активности разных видов золы одного наименования в обоих случаях несопоставимы, а классификация золы по месторождениям и маркам углей для оценки их пригодности для использования в цементной промышленности неприемлема.

Здесь необходимо также отметить, что для большинства видов золы в стандарте приведены очень низкие допустимые значения ППП. Реально содержание несгоревшего топлива в золе значительно выше.

Из числа попыток связать химическую активность золы-уноса при её использовании в цементе или бетоне с химическим составом можно отметить две: применение к золе-уноса приведённого выше коэффициента качества (1). А также модуль основности (2), предложенный для учёта влияния щелочных оксидов.

$$M_o = \frac{CaO + MgO + R_2O}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (1.2)$$

При значении модуля основности больше 0,5 золы предлагается считать активными, при значении от 0,1 до 0,5 – скрыто активными и неактивными при показателе менее 0,1.

Однако, при вычислении модуля основности недооценивается роль оксида алюминия как активного компонента, и не учитывается содержание оксида железа, который снижает качество золы.

По мнению автора [5], наличие в золе, в отличие от доменного шлака, большего количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в значительной степени обесценивает любые возможные методы оценки активности золы по её химическому составу, в том числе и использование различных коэффициентов качества, поскольку трудно определить вероятное содержание стеклофазы в золе.

В нормативных документах золы подразделяют на два класса: кислые и основные. Способность золы проявлять гидравлические или пуццоланические свойства определяет возможность её использования в качестве активной добавки при производстве цемента и бетонов. Проявляя гидравлические свойства, золы являются основными; проявляя пуццоланические свойства – кислыми.

Основанием к такому разделению служит содержание оксида кальция. При повышенном его содержании, как в свободном, так и в связанном виде, зола способна проявлять гидравлическую активность. В соответствии со стандартом [7] используемая в производстве бетона зола при содержании оксида кальция более 10% считается основной, и наоборот, при содержании менее 10% – кислой. Этим стандартом в основных золах допускается содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$  не более 5%. Большее количество  $\text{CaO}_{\text{св}}$  допускается при положительных результатах испытаний на равномерность изменения объема цемента в автоклаве.

В золах-уноса и золошлаковых смесях, используемых в дорожном строительстве, допускается значительно более высокое содержание оксида кальция, в том числе свободного. Эти золы могут содержать до 40%  $\text{CaO}$ , в том числе (5-20) %  $\text{CaO}_{\text{св}}$ .



## **Дисперсность золы**

Неоднозначна и классификация зол по дисперсности. Общеизвестно, что золы-уноса следует нормировать по удельной поверхности и при необходимости разделять на классы по дисперсности, однако к каждому классу применяются разные нормативы. Эти различия бывают связаны с типом углей, если требования устанавливают энергетики, либо с назначением золы, если требования устанавливает потребитель.

## **Морфология золы-уноса**

Морфология зол-уноса определяется прежде всего видом сжигаемых углей, а тип золы – кислая или основная – её химическим составом, способом сжигания угля и улавливания золы и другими факторами.

На современных ТЭС уголь в топках энергетических котлов сжигают в пылеобразном виде при температуре около  $1400^{\circ}\text{C}$ . Установлено, что угольная частица находится в высокотемпературной топочной зоне котла 3-4 секунды. За это время происходит выгорание летучих веществ и большей части углерода и образование зольной частицы. В зависимости от химического состава в топке происходит полное или частичное плавление золы. Полное плавление характерно для частиц золы с высоким содержанием кислотных оксидов ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), частичное – для основных зол с высоким содержанием ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ).

При полном плавлении частицы золы, характерном для кислых зол, ее морфология после затвердевания зависит от размера частицы и содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в расплаве. Преобладают сферы диаметром от 3-5 до 40-50 мкм. Соприкасаясь друг с другом, частицы золы часто слипаются в непрочные гирлянды, по большей части разрушающиеся при механическом воздействии в золоулавливающих устройствах. Быстрое плавление золы угля приводит к тому, что в относительно крупных частицах расплавленная зона обволакивает остаток не успевшего сгореть угля, изолируя его от кислорода топочного газа.

В результате частица после охлаждения включает в себя остаток несгоревшего топлива, а содержание несгоревшего угля (потери при прокаливании) в крупных частицах золы, как правило, значительно выше, чем в мелких.

Включение частицы угля в расплавленную зольную сферу влечёт за собой и другую особенность морфологии зол ТЭС – образование полых сфер. Это происходит вследствие взаимодействия между углеродом и оксидом железа по реакциям:



Образующийся СО раздувает изнутри зольную частицу, превращая её в полую сферу, а возникающий оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  сообщает зольной частице магнитные свойства. При высоком содержании полых сфер зола-унос обладает низкой объёмной массой – до 0,6 кг/л.

Соответственно своему составу и морфологии кислые золы обладают выраженными пуццоланическими свойствами.

Морфология основных зол существенно отличается от морфологии кислых. Минеральная составляющая каменных углей каменных углей и антрацита представлена глинистыми минералами, которые полностью плавятся при сжигании угля. Минеральная составляющая молодых бурых углей и горючих сланцев представлена мергелями, т.е. тонкой смесью глинистых частиц с кальцитом и доломитом. При сжигании угля глинистые и карбонатные частицы его минеральной части образуют разные по морфологии зольные частицы. Глинистые образуют сферические зольные частицы, совершенно аналогичные таковым для кислых зол. Эта часть основной золы обычно содержит мало  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , но повышенное количество  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{R}_2\text{O}$ . Другая часть основной золы состоит из частиц бесформенной или обломочной текстуры и содержит почти всё количество  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , а также в зависимости от содержания  $\text{CaO}$  в золе  $\text{CS}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , геленит и другие кальциевые и кальциево-магниевые силикаты и алюмосиликаты. Эта часть золы

содержит также повышенное количество  $\text{SO}_3$  за счет поглощения  $\text{SO}_2$  из дымовых газов свободным оксидом кальция золы.

Таким образом, основная зола состоит из механической смеси сферических остеклованных и обломочных закристаллизованных частиц, которые существенно отличаются по составу.

В зависимости от общего содержания  $\text{CaO}$  и особенно  $\text{CaO}_{\text{св}}$  основные золы обладают пуццоланическими или слабовыраженными гидравлическими свойствами, причем чем больше содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в золе, тем сильнее проявляются её гидравлические свойства.

### **Форма и размер частиц**

Морфология и размер остеклованных частиц золы непосредственно зависят от химического состава некальциевой части золы и процесса сжигания топлива. При этом подход к оценке химического состава золы в разных странах различен.

В России золы относят к кислым, если в них не содержится свободный оксид или гидроксид кальция, и к основным, если свободный оксид (гидроксид) кальция содержится в заметном количестве. Первое характерно для золы Кузнецких углей, второе — для золы Канско-Ачинских углей; т. е. зола Кузнецких углей практически всегда кислая, а Канско-Ачинских — основная.

Согласно европейским нормам EN 197—1 золу считают кислой при содержании в ней активного оксида кальция менее 10% по массе и основной — при содержании более 10% по массе. Хотя такое деление достаточно просто, оно лишено физического смысла. Довольно обычны случаи, когда зола содержит 11—12 % активного (согласно требованиям EN 197—1)  $\text{CaO}$ , но не содержит свободного оксида кальция, т. е. хотя в соответствии с указанной нормой EN 197—1 такая зола должна считаться основной, по существу она является типичной кислой золой. В американском стандарте ASTM C 618 золы относят к кислым, если в них сумма кислотных оксидов ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) более 70 %, и к основным, если эта сумма меньше 70, но больше 50 %. Такая

классификация, по мнению автора [7], объективнее европейской и позволяет более обоснованно делить золы на основные и кислые. Тем не менее, оптимальной представляется российская классификация, поскольку в ней содержится характеристический признак — наличие  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , принципиально отличающий один тип зол от другого.

Частицы кислой золы по форме плотные или полые сферы, иногда выглядят в виде полых сфер, наполненных более мелкими. Частицы основной золы сферические и бесформенные.

По зерновому составу золы существенно различаются в зависимости от зерновых характеристик сжигаемого угля и условий сжигания. С помощью лазерной гранулометрии показано, что размеры частиц золы составляют от 0,2 до 400 мкм с преобладанием частиц размером 5—40 мкм. Гранулограммы неклассифицированных зол, как правило, далеки от нормального распределения и могут соответствовать как относительно узкому, так и широкому гранулометрическому составу. Крупные частицы чаще бывают полыми и содержат основное количество несгоревших остатков угля.

### **Фазовый состав золы**

Кислые золы, а также сферические частицы основных зол в основном представлены стеклом, а в качестве кристаллических включений содержат преимущественно твердые растворы на основе муллита, состав которых изменяется от  $\text{A}_3\text{S}$  до  $\text{A}_2\text{S}$ . Количество муллита возрастает с увеличением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в золе. Если оно меньше 10 %, муллит в золе может отсутствовать. Такая зола содержит высокое количество стеклофазы с повышенным содержанием  $\text{SiO}_2$ . В стекле основных зол наблюдается также геленит  $\text{C}_2\text{AS}$ , который обычно содержит некоторое количество оксидов железа и магния в виде твердых растворов. Нитевидные кристаллы муллита часто расположены по поверхности стеклосфер, но также присутствуют в виде включений в стекло. Для кристаллов геленита характерно включение в стекло.

Содержание в стекле некоторого количества мелкокристаллических фаз способствует повышению пуццоланической активности золы за счет образования дополнительных поверхностей раздела фаз с повышенной свободной энергией. Пуццоланическая активность таких стекол выше, чем монофазных стекол без кристаллических включений. Если в неорганической части угля присутствовал кварц, его кристаллы могут наблюдаться и в золе, часто в виде кристаллических включений в стекло. Присутствие кварца в стекле легко обнаружить на рентгенограммах по его основным линиям [7]. Кристаллы кварца содержат очень незначительные примеси глинозема, оксидов магния и железа, химически инертны, но хотя и не принимают непосредственного участия в формировании пуццоланической активности золы, косвенно влияют на нее благодаря возникновению поверхностей раздела фаз.

В основных золах несферические частицы представлены разнообразными кристаллическими фазами и почти не содержат стекла. Наиболее значимыми фазами являются  $\text{CaO}_{\text{св}}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ; различные алюминаты и алюмосиликаты кальция, такие как  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{CA}_2$ , геленит и близкие ему алюмосиликаты мелилитового ряда, а также щелочные сульфаты.

Как отмечалось ранее, кристаллический  $\text{CaO}_{\text{св}}$  золы в отличие от такой же фазы в портландцементном клинкере не является мертвообожженным, но относительно быстро гидратируется и может реагировать со стеклообразной фазой золы с образованием низкоосновных гидросиликатов, аналогичных таковым из цементного камня. Этим определяется гидравлическая активность основных зол Канско-Ачинских углей с повышенным содержанием  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , например, Березовской или Боготольской, а также прибалтийских сланцев.

### **1.1.3 Направления применения золы-уноса**

Зола-унос и золошлаковые смеси отвалов ТЭС могут применяться при изготовлении различных строительных материалов: цементов, силикатного и глиняного кирпича, бетонных камней, пористых заполнителей для бетонов,

асфальтобетона и др. Топливный шлак может быть использован при производстве тяжелого и легкого бетонов, шлакоситаллов. Применение ЗШМ в производстве строительных материалов и изделий включено в целый ряд действующих нормативных документов [8-11].

В России действуют стандарты, определяющие требования к золе-унос, шлаку и золошлаковой смеси теплоэнергетики для использования в различных секторах экономики [3, 12, 13, 14, 15-19]. Пригодность золы и шлака в качестве основного сырья при производстве строительных материалов и в бетонах различного назначения в качестве заполнителя или взамен части вяжущего материала определяется, прежде всего, отсутствием или ограниченным содержанием в них вредных компонентов, ухудшающих физико-механические характеристики строительных материалов и бетонов, снижающих их эксплуатационно-технические свойства или затрудняющих технологические процессы производства и ограничивающих область применения.

#### **1.1.3.1 Золы в цементах и бетонах**

В целом, основной сдерживающей причиной использования золы как сырья для производства строительных композитов являются находящаяся в ней свободная известь в состоянии пережога и, в некоторых случаях, повышенное содержание периклаза, медленная гидратация которого происходит с увеличением объема. Все это в сочетании с нестабильностью параметров (включая гранулометрический состав) зол может полностью устранить выявленный положительный эффект.

Также необходимо отметить то, что при изготовлении цементных бетонов эффективность от использования зол, вводимых вместо цемента или замещаемых частично цемент и мелкий заполнитель, оценивается прочностью, причем в возрасте до 28 суток. Действительно, при замещении части цемента золой (до 20-25%) пределы прочности при сжатии и, особенно, при растяжении возрастают. Это объясняется, в основном, уплотнением неоднородной

структуры бетона. Но выявленную тенденцию необходимо в обязательном порядке увязывать со свойствами применяемого в смеси цемента для прогнозирования кинетики «набора - сброса» прочности. Таким образом, увеличение доли золы в смешанном золоцементном вяжущем неоднозначно влияет на прочность бетонов и растворов, поэтому оценка этого влияния должна осуществляться с учетом водовяжущего отношения, подвижности смеси, условий твердения, сроков набора прочности, дисперсности применяемой золы [20].

Помимо вышеперечисленных факторов, в обязательном порядке необходимо оценивать долговечность (применительно к конкретным условиям эксплуатации) цементных бетонов с золой. Одним из путей прогнозирования долговечности является предварительное определение равномерности изменения объема образцов, изготовленных на смешанном цементно-зольном вяжущем. При этом стоит с особой тщательностью подходить к выбору методики проведения подобных испытаний.

При определении долговечности необходимо определять водостойкость, морозостойкость, атмосферостойкость, химическую и коррозионную стойкость изготавливаемого бетона. Например, в мелкозернистом бетоне с частичной заменой портландцемента ЦЕМ I 42,5 высококальциевой золой в количестве 30% по истечении 1,5 лет при нормальных условиях твердения было выявлено значительное расширение. Кроме этого характерные деформации расширения выявлены после 55 циклов переменного увлажнения - высушивания при температуре 100<sup>0</sup>С. При этом морозостойкость у бетона с золой составляла F100 против F200 контрольного состава без золы [21].

Известно, что тип образования этtringита зависит от концентрации оксида кальция в реакционном растворе. При низких концентрациях СаО этtringит кристаллизуется свободно из раствора в порах цементного камня и не вызывает расширения системы. При образовании из пересыщенного окисью кальция реакционного раствора этtringит образуется топохимически, а в

качестве факторов, способствующих развитию этого процесса, наряду с СЗА выступают сульфаты кальция, в достаточном количестве образующихся при взаимодействии высококальциевой золы с водой.

Необходимо подчеркнуть, что некоторыми исследователями [22] отмечается, что при использовании золы наблюдается повышение водонепроницаемости и морозостойкости. Это объясняется уплотнением структуры и связано с сочетанием различных факторов (вещественного состава портландцемента, химического состава золы, гранулометрического состава золы, наличия в золе несгоревших частиц и характера этих включений, условий твердения и пр.). При этом в некоторых случаях сочетание этих факторов оказывает положительное влияние на формирование структуры цементного камня, а часть факторов носит негативных характер.

Что касается коррозионной стойкости бетонов с золой, то последняя благоприятно влияет на повышение стойкости к действию выщелачивания проточной мягкой водой и сульфатной агрессии. Однако степень повышения сульфатостойкости зависит от химического и фазового состава золы, а также от минералогического состава портландцемента.

Помимо исследований собственно бетонов с золой необходимо учитывать характер их взаимодействия с арматурой железобетонных конструкций, так как проблема сохранности арматурной стали в бетонах с золой имеет большее значение, чем в традиционном цементном бетоне. Известно, что защитные свойства бетона зависят от многих факторов и могут изменяться во времени, а коррозия бетона в бетоне на портландцементе развивается в отдельных неблагоприятных случаях. Однако более острый характер данная проблема приобретает в случае использования в составе бетона золы. Так, в результате исследований [23] было показано, что основной причиной появления коррозии арматуры в сланцезольных бетонах является его состав, характеризуемый пониженным водородным показателем pH и



избыточным содержанием  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ . Таким образом очевидно, что необходимо принимать меры для защиты арматурной стали в бетонах с золой.

В связи с этим в первую очередь необходимо лимитировать содержание хлорид-ионов в золоцементной смеси, которое не должно превышать нормируемого стандартного значения 0,1%. Однако как показывают расчеты, при замене части бездобавочного портландцемента высококальцевой золой свыше 25% по массе содержание  $\text{Cl}^-$  превышает предельно регламентированную величину. Одним из способов обеспечения сохранности арматуры в сланцезольных бетонах и бетонах на смешанных золоцементных вяжущих является применение добавок-ингибиторов коррозии, в частности, нитрата натрия  $\text{NaNO}_2$ .

В последнее время наибольшее распространение в технологиях цемента и бетона получили высококальцевые золы, однако их применение до сих пор связано с определенными трудностями: значительными колебаниями их состава и свойств, высоким содержанием в них свободного  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , приводящим к деструктивным воздействиям в композитах. Несмотря на большое количество работ [24, 25], посвященных вопросам использования зол, четкие принципы выбора способов, устраняющих деструкцию, до сих пор не сформулированы. Известно, что нейтрализовать негативное влияние  $\text{CaO}_{\text{св}}$  золы возможно различными физическими и химическими методами. Наибольшее распространение для устранения деструктивных явлений при твердении высококальцевых зол находят добавки хлористого кальция, соляной кислоты и других хлоридов, которые, в свою очередь, могут способствовать развитию коррозии бетона. Также предлагается использовать в составе бетонов микрокремнезем, который призван стабилизировать  $\text{CaO}_{\text{св}}$ . Но в этом случае возникает другая проблема: необходимость повышения удобоукладываемости бетонной смеси, снижение которой обусловлено высокой водопотребностью  $\text{SiO}_2$ , введением пластификаторов. Это приводит к получению высокопрочных

бетонов, стоимость которых существенно выше рядовых, но целесообразность применения зол уже не столь очевидна.

В целом, для принятия решения об использовании золы (и в особенности высококальциевой) при производстве смешанных цементов целесообразно, во-первых, проводить химических анализ производимого золоцементного вяжущего, а во-вторых, оценивать расширение золоцементного камня как кипячением, так и при испытании в автоклаве.

Очевидно, что существует ряд преимуществ от применения таких зол для получения бетонных смесей с лучшими показателями связности, транспортабельности, в результате чего можно получать изделия и конструкции с поверхностями высоких категорий качества. То же можно добиться и при применении других видов наполнителей, но при этом вероятность получения бетонов с низкими показателями долговечности и эксплуатационной надежности крайне мала.

Несомненно, золы необходимо утилизировать, но наиболее целесообразный путь видится в получении цемента-золных вяжущих или при изготовлении клинкера из золосодержащих сырьевых смесей на технологических линиях цементных заводов.

Так, например, исследования возможности применения золошлаковых отходов вместо глинистого компонента сырьевой смеси при производстве портландцементного клинкера ведутся постоянно. Однако некоторые особенности состава и свойств высококальциевых зол и золошлаковых отходов затрудняют их использование в производстве портландцементного клинкера, хотя и отмечается при использовании угольных отходов в качестве компонента сырьевой смеси возможность снижения температуры обжига, уменьшения расхода топлива и увеличения производительность печи.

Трудности использования зол и золошлаковых отходов обусловлены тем, что золы сухого отбора обладают вяжущими свойствами, что приводит к повышению вязкости сырьевого шлама при мокром способе производства и

требует дополнительного введения добавок. Отвальные золошлаковые смеси имеют высокую влажность, что создаёт ряд трудностей при их транспортировке и подаче в технологический процесс.

В целом, можно отметить, что получение смешанных вяжущих наиболее перспективное направление в современных технологических и экономических условиях.

### **1.1.3.2 Производство бетона**

Требования стандарта [12] распространяются на золу-унос, которая применяется в качестве компонента для изготовления тяжелых, легких, ячеистых бетонов и строительных растворов, а также в качестве тонкомолотой добавки для жаростойких бетонов и минеральных вяжущих для приготовления смесей и грунтов в дорожном строительстве. Стандарт не распространяется на золу от сжигания горючих сланцев. Используемый стандарт [15] устанавливает требования к золошлаковой смеси ТЭС, применяемой в качестве заполнителя для тяжелых и легких бетонов сборных и монолитных бетонных и железобетонных конструкций зданий и сооружений. Данный стандарт не разрешает использовать золошлаковые смеси в качестве заполнителя в бетонах гидротехнических сооружений, дорожных покрытий, труб, шпал, опор линий электропередач и в конструкциях из специальных бетонов.

В соответствии с условиями [12] золы-унос по виду сжигаемого угля подразделяют на антрацитовые (А), образующиеся при сжигании антрацита, полуантрацита и тощего каменного угля; каменноугольные (КУ), образующиеся при сжигании каменного угля; буроугольные (Б) – от сжигания бурых углей. По химическому составу золы подразделяют на типы: кислые (К) – антрацитовые, каменноугольные и буроугольные, содержащие оксид кальция по массе до 10 %; основные (О) – буроугольные, содержащие СаО более 10 %. Однако, такая классификация не отражает имеющиеся особенности химического состава буроугольных зол с высоким содержанием СаО. Поэтому,

для буроугольных зол необходимо ввести дополнительный тип – высокоосновные, содержащие СаО более 40 %.

Золы-уноса в зависимости от качественных показателей делят на четыре вида:

I–для железобетонных конструкций и изделий из тяжелого и легкого бетона;

II–для бетонных конструкций и изделий из тяжелого и легкого бетона, строительных растворов;

III–для изделий и конструкций из ячеистого бетона;

IV–для бетонных и железобетонных изделий и конструкций, применяемых при строительстве гидротехнических сооружений, дорог, аэродромов и др.

Для изготовления тяжелых и легких бетонов, строительных растворов золы-уноса применяют для снижения расхода цемента и заполнителей, улучшения технологических свойств бетонных и растворных смесей, повышения качества бетонов и растворов. При изготовлении ячеистых бетонов кислые золы следует использовать в качестве кремнеземистого компонента смеси, а также с целью экономии цемента в неавтоклавных бетонах. Основные золы с содержанием СаО не менее 30 % рекомендуется применять в качестве минеральной добавки в цементе или компонента другого вяжущего при изготовлении строительных бетонов и растворов, в качестве вяжущего для частичной замены извести или цемента в ячеистых бетонах автоклавного и неавтоклавного твердения. В конструкционно-теплоизоляционных бетонах кислую золу следует использовать для частичной или полной замены пористых песков и снижения плотности бетона. Для конструкций подводных и внутренних зон гидротехнических сооружений следует применять кислую золу IV вида.

Оптимальное содержание золы в тяжелых, легких, ячеистых бетонах и строительных растворах устанавливают в результате подбора составов на

конкретных материалах при условии обеспечения требуемых показателей качества бетона и раствора в изделиях, конструкциях и коррозионной стойкости арматуры. В целях обеспечения коррозионной стойкости ненапрягаемой арматуры в железобетонных конструкциях, эксплуатируемых в неагрессивных средах, содержание кислой золы в бетоне не должно превышать по массе расход портландцемента. Возможность увеличения содержания золы в бетонах устанавливают после проведения исследований по коррозионной стойкости арматуры, деформативным свойствам и долговечности бетонов, выполненных на конкретных материалах.

Качественные показатели зол-унос для строительных бетонов и растворов должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 8. Влажность золы должна быть не более 1 %. Золо-унос в смеси с портландцементом должны обеспечивать равномерность изменения объема при кипячении в воде, основные золы III вида – в автоклаве.

### **1.1.3.3 Строительная керамика**

Зола-унос и золошлаковая смесь ТЭС могут применяться в качестве сырья для производства искусственных пористых заполнителей для легких бетонов, керамических кирпича и камней. В соответствии с регламентом [19] зола-унос для производства аглопоритового гравия должна отвечать следующим требованиям:

- химический состав должен находиться в следующих пределах, мас. %:  
 $55 \pm 10 \text{ SiO}_2$ ;  $25 \pm 10 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ;  $10 \pm 8 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ; до 12  $\text{CaO} + \text{MgO}$ ; до 3  $\text{SO}_3$ ;
- потери массы при прокаливании должны быть не более: 10 % для легкоплавких зол, 12 % для среднеплавких зол, 15 % для тугоплавких зол. Колебание значений потери массы при прокаливании в золе не должно превышать 2 %;
- удельная поверхность – не менее  $200 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Зола-унос, применяемая для производства керамических кирпича и камней, должна удовлетворять следующим требованиям:

- содержание карбонатных камневидных включений крупнее 1 мм – не допускается;
- содержание шлаковых включений крупнее 3 мм – не более 5 %;
- содержание серы в пересчете на  $\text{SO}_3$  – не более 3%.

В производстве глинозольного керамзита рекомендуется использовать золу гидроудаления из отвалов ТЭС, которая должна удовлетворять следующим требованиям:

- для керамзита с низкой плотностью: потери массы при прокаливании – 13-17%, содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  – 12-20 %, общего  $\text{CaO}$  – 7-12 %, предельный размер шлаковых и растительных включений – 5 мм, содержание частиц более 1 мм – менее 10 %, удельная поверхность – 100-300 м<sup>2</sup>/кг;
- для керамзита повышенной плотности: потери массы при прокаливании – не более 5 %, содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 20-35 %, общего  $\text{CaO}$  – 7-12 %, удельная поверхность – более 300 м<sup>2</sup>/кг, температура плавления золы – более 1370 °С [26].

Таблица 1.5 - Требования к золошлаковым смесям, применяемым в качестве заполнителя бетонов

Показатель	Значение показателей для классов	
	А (тяжёлые бетоны)	Б (лёгкие бетоны)
Содержание шлака, мас. %	Не менее 50	До 20
Содержание зерен золы и шлака размером менее 0,315 мм, мас. %:		
вид I	20—30	50—100
вид II	20—50	50—100
Содержание зерен размером более 5 мм, мас. %	Не нормируется	Не более 15
Максимальный размер зерен шлака, мас. %	40	20
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Не нормируется	150—400
Влажность, мас. %	Не более 15	Не более 35
Насыпная плотность в сухом состоянии, кг/м <sup>3</sup>	Не менее 1300	Не более 1300
Содержание сернистых и сернокислых соединений в пересчете на SO <sub>3</sub> , мас. %, в том числе в сульфидной форме	Не более 3 Не более 1	Не более 3 Не более 1
Количество SiO <sub>2</sub> , мас. %	Не менее 40	Не менее 40

Таблица 1.6 - Требования к потерям массы при прокаливании золошлаковых смесей

Класс	Вид	Потери массы при прокаливании, масс. %, не более		
		Антрацитовый	Каменноугольный	Буроугольный
А	I	5	3	2
	II	10	5	2
Б	I	15	7	5
	II	20	10	5

#### **1.1.4 Золошлаковые материалы как техногенное сырьё**

В общей проблеме нарастающего накопления отходов одно из ключевых мест, как в мире, так и в России занимают золошлаковые отходы (ЗШО) энергетики. По данным энергокомпаний, на ТЭС и котельных, сжигающих твердое топливо, ежегодно образуется около 90 млн. тонн золошлаковых отходов. Объём накопленных золошлаков в России составляет 1300 млн. тонн [28]. Площадь угодий, загрязненных золоотвалами ТЭС, более 22 тысяч гектар.

Оценка объёмов образования ЗШО целесообразна как с экологической, так и с коммерческой точек зрения, поскольку ценность золошлаковых отходов как сырьевой базы для различных отраслей промышленности обоснована многочисленными исследованиями [28]. С учётом того, что сырьевые запасы постоянно отдаляются от мест переработки – что особенно характерно для строительной индустрии – ЗШО могут стать важным источником сырья для различных отраслей промышленности. Поэтому проблема переработки золошлаковых отходов заслуживает особого внимания.

Хранилища ЗШО должны быть отнесены к категории техногенных сырьевых запасов отложенного спроса. Химический и минералогический состав золошлаков указывает, что их правильнее считать обогащённым сырьём для различных отраслей промышленности. Золошлаки в основном экологически неопасны, консервирующие свойства золошлаков позволяют использовать их для захоронения и утилизации других, в том числе опасных отходов. ЗШО относительно легко перерабатываются в товарную продукцию, содержат промышленно значимые количества ценных компонентов, например соединений чёрных и цветных металлов, драгметаллов и редкоземельных элементов [29-31].

Рассматривая оптимальный вариант организации переработки ЗШО, следует отметить, что комплексную переработку ЗШО рекомендуется организовывать в три стадии. Первая стадия – сырьевая. На этом технологическом переделе ЗШО разделяются на фракции и очищаются от



недожога. Уже на этой стадии производится товарная продукция с устойчивой ликвидностью – высококалорийное топливо (недожог представлен обычно в виде смеси полукокса и кокса), песок и крупнозернистый наполнитель для строительных смесей (шлак). Вторая стадия – производство строительных материалов и изделий, в том числе материалов для дорожной и цементной отраслей. Третья стадия – извлечение концентратов металлов.

### **1.1.5 Проблема накопления золошлаковых отходов**

На тепловых электростанциях нашей страны ежегодно вырабатывается более 60 млн. т золы и шлака, из которых в различных отраслях народного хозяйства используется лишь около 3%. Кроме того, отвалы зол и шлаков занимают весьма значительные площади, они также загрязняют окружающую среду. Поэтому, если в ближайшее время не будут предприняты решительные меры к массовому использованию золошлаковых отходов, то дальнейшее накопление может перерасти в серьезную социально-экономическую проблему для ряда районов страны — резко возрастут емкости золоотвалов, увеличатся расходы на их устройство и содержание.

Одновременно следует отметить некоторый дефицит в строительных материалах, который испытывает наша страна в связи с большим ростом гражданского, промышленного и других видов строительства. Вместе с тем развитие производства и применение в строительстве материалов, изделий и конструкций, полученных из зол и шлаков тепловых электростанций, — крупный резерв повышения эффективности общественного производства. Экономическая целесообразность развития производства строительных материалов на основе зол и шлаков ТЭС обусловлена снижением затрат на исходное сырье, уменьшением топливоемкости продукции, преимуществами комбинирования промышленного производства. Комплексное использование отходов тепловой энергетики способствует повышению уровня обеспеченности капитального строительства материалами и изделиями, рациональному

размещению производительных сил, уменьшению затрат на геологоразведочные и поисковые работы и, следовательно, экономии капитальных вложений в народном хозяйстве.

Наконец, благодаря решению проблемы утилизации зол и шлаков ТЭС возможна экономия ценных сельскохозяйственных земель и сбережение затрат за счет ликвидации золошлакоотвалов (полной или частичной). Вопрос рационального использования отходов ТЭС изучался и продолжает изучаться многими институтами и лабораториями как в России, так и за рубежом.

Выполненные исследования показывают, что высокозольные угли (углеотходы) вскрышные породы и золы от сжигания угля являются ценным сырьем, пригодным для использования в различных отраслях народного хозяйства, например, в металлургическом производстве — для получения сплавов, энерго-вакуумирующих веществ, глинозема, редких металлов и т. д. Однако это не решает проблему полной утилизации всех отходов, поскольку после извлечения из них данных продуктов снова образуются огромные количества переработанных отвалов. Широкое применение этих отходов для производства строительных материалов — цемента, силикатных материалов, бетонов различного назначения, стеновой керамики, пористых заполнителей, волокнистых материалов и других даст большой эффект, так как позволит полностью ликвидировать золошлакоотвалы.

В этих условиях одним из главных потребителей зол ТЭС должна стать кирпичная промышленность, потребляющая ежегодно свыше 100 млн. т глиняного сырья и нуждающаяся в пополнении сырьевых ресурсов как для основного компонента шихты, так и для отошающих и топливных добавок, вводимых в массу.

Особенно перспективны эти золы в производстве керамических стеновых материалов, так как минеральная их часть по химическому и минералогическому составу близка к глинистому сырью, применяемому для

изготовления кирпича, а органическая — позволяет использовать их в качестве топливного компонента шихты, что значительно сократит расход топлива на обжиг изделий [32].

Между тем, факторами, оказывающими существенное влияние на развитие производительных сил субъекта федерации, являются: природно-ресурсный потенциал, количество, виды природных и техногенных ресурсов, геологическая характеристика, условия добычи, комплексное использование и т.д.

## 1.2 Сера как техногенное сырьё

Сегодня Россия является одним из мировых лидеров по производству и экспорту серы наряду со странами Северной Америки и Азии. Надо отметить, что со второй половины 20 века мировая серная промышленность превратилась из горнодобывающей отрасли в химическую. В свою очередь на использовании такого компонента, как серная кислота, базируются все современные химические производства.

Сера относится к 4-му классу опасности [33].

В настоящее время подавляющее большинство серы во всех ее товарных формах выпускается в процессе переработки природного газа с высоким содержанием сероводорода.

По способам получения серы мировая промышленность делится на два сектора: специализированный (добыча самородной серы) и попутный.

В попутном секторе серу получают из сероводорода природных и промышленных газов - то есть, выделяя ее из естественных и попутных нефтяных газов, а также из диоксида серы газовых отходов металлургических, химических и других индустриальных производств. Причем в этом случае уровень выработки серы зависит не от запросов потребления, а от объемов первоначального серосодержащего сырья. В настоящее время основная доля серы во всех ее товарных формах выпускается в процессе переработки природного газа с высоким содержанием сероводорода.

Извлечение серы и сероводорода из газовых отходов промышленной деятельности, помимо основной цели, имеет большое значение с точки зрения максимальной утилизации сырья, охраны экологической среды и здоровья населения, поскольку взвешенная в воздухе серная пыль ядовита и пожаро- и взрывоопасна. Сера относится к 4-ому классу опасности и внесена в «Оранжевую книгу» ООН по перевозке опасных грузов.

### 1.2.1 Характеристика и свойства серы

*Свойства серы.* Сера и ее соединения существуют в твердом, жидком и газообразном состоянии. Атомы серы обладают уникальной способностью образовывать устойчивые гомоцепи, т. е. цепи, состоящие только из атомов S. Сера образует несколько десятков как кристаллических, так и аморфных модификаций, отличающихся составом молекул и полимерных цепей, способом их упаковки и некоторыми свойствами. Наиболее известны три аллотропных видоизменения серы: сера ромбическая, моноклинная, пластическая.

В обычных условиях сера имеет ромбическую модификацию. Представляет собой желтое твердое кристаллическое вещество с плотностью  $2,07 \text{ г/см}^3$ . Плавится при  $113^\circ\text{C}$ . Плотность моноклинной серы составляет  $1,96 \text{ г/см}^3$ , температура ее плавления равна  $119,3^\circ\text{C}$ . При плавлении сера увеличивается в объеме и становится желтой жидкостью, которая буреет при температуре  $160^\circ\text{C}$  и превращается в вязкую темно-коричневую массу при достижении около  $190^\circ\text{C}$ . При температурах, превышающих это значение, вязкость серы уменьшается. При около  $300^\circ\text{C}$  она снова переходит в жидкое текучее состояние. Это объясняется тем, что в процессе нагревания сера полимеризуется, с повышением температуры увеличивая длину цепочки. А при достижении температурного значения свыше  $190^\circ\text{C}$  наблюдается разрушение полимерных звеньев.

*Распространенность в природе.* Сера – 16-й по распространенности химический элемент в земной коре и 6-й – по содержанию в природных водах. Среднее содержание ее в земной коре составляет 0,05% по массе, в воде морей и океанов – 0,09%. Формы, в которых сера встречается в природе, чрезвычайно многообразны: самородная сера, сульфидные и сульфатные минералы.

Разведанные месторождения самородной серы содержат примерно 1,2 млрд. т. серы, месторождения углеводородов – свыше 5 млрд. т. Источником серы в геологическом прошлом земли служили преимущественно продукты извержения вулканов, содержащие диоксид серы и сероводород. В кратере

вулкана Иджен на острове Ява расположено большое горячее озеро серной кислоты, по берегам которого местные жители в очень тяжелых условиях добывают серу [34].

Сера содержится в каменном угле, сланцах, может входить в виде сложных сераорганических соединений в состав нефти. Различные соединения серы содержатся в природном и попутном газах.

*Получение серы из углеводородного сырья.*

В настоящее время в мире производится в год более 70 млн. т. серы во всех формах. С середины прошлого века начали интенсивно вовлекаться в переработку нефть и газ с повышенным содержанием сернистых соединений. Вероятное содержание серы в нефти и природном газе значительно превышает запасы природной серы. Побочным продуктом очистки углеводородного сырья является кислый газ, который более чем наполовину состоит из сероводорода. Остальная часть включает диоксид углерода и небольшие количества серооксида углерода. Выделенный кислый газ направляют на получение газовой серы. Самым эффективным методом производства серы из кислых газов в настоящее время является процесс Клауса, основанный на окислении сероводорода.

*Области потребления серы.* Среди вещей, окружающих нас, мало таких, для изготовления которых не нужна была бы сера или ее соединения. Бумага и резина, эбонит и спички, ткани и лекарства, косметика и пластмассы, взрывчатка и краска, удобрения и ядохимикаты – вот далеко не полный перечень предметов и веществ, для производства которых необходима сера. Промышленный потенциал страны довольно полно определяется потреблением серы.

Основными потребителями серы являются заводы по производству минеральных удобрений и химическая промышленность. Более половины добываемой в мире серы идет на производство серной кислоты, роль которой в химической промышленности огромна.

Новыми областями использования серы могут стать дорожные и строительные материалы – сероасфальтобетон и серный бетон.

### **1.2.2 Мировой опыт утилизации серы**

Элементная сера является одним из важных и крупнотоннажных видов химического сырья. Мировое производство серы составляет около 66 млн. тонн в год, в том числе в России – 6,35 млн. тонн (данные 2006 г).

На заре промышленного производства минеральных удобрений сера, как основной компонент, находилась постоянно в недостатке, и требовалось постоянное увеличение ее производства. В настоящее время ситуация коренным образом изменилась. Сейчас выпуск серы значительно превышает ее потребление. Это обусловлено производством попутной (регенеративной) серы при переработке возрастающих объемов серосодержащего углеводородного сырья (газ, нефть) и более глубокой очисткой от серы продуктов нефтепереработки, отходящих и дымовых газов коксохимических, металлургических и энергетических производств, что продиктовано ужесточением требований к защите окружающей среды.

Запасы малосернистой нефти и газовых месторождений ограничены, и в настоящее время активно начинается освоение высокосернистых месторождений, и касается это практически всех нефте- и газодобывающих стран мира.

На международной конференции "Серная кислота 2006", прошедшей в Москве в декабре 2006 г., представителем компании Shell Exploration and Production Servicea было приведено несколько способов переработки серы, которые уже в настоящее время активно применяются компанией Shell. В частности, на основе серы компания наладила выпуск SEAM – модификатора асфальта, который на практике оказывается дешевле, чем асфальт (поскольку заменившая битум сера дешевле), он более твердый и практичный. Из нового материала компания уже строит дороги в Китае. Другой продукт на основе

серы – фосфатные удобрения SEF, которые также успешно себя зарекомендовали. Еще одно направление использования этого побочного продукта – производство цемента на основе серы, который дает на выходе высокое качество, сопротивляемость воде и кислотам.

Большие экспериментальные работы по изучению свойств серы и использованию ее в строительстве проводились Канадским центром по технологии разработки полезных ископаемых и природных энергетических ресурсов CANMET, Национальной комиссией по исследованиям и Канадским институтом по использованию серы SUDIC, во Франции – научно-исследовательским центром промышленности бетонов CERIB. Аналогичные работы ведутся в США, Японии, Австрии, ФРГ, Болгарии и Польше [35].

### **1.2.3 Производство серобетона**

Серные бетоны - композиционный материал, состоящий из минеральных наполнителей и заполнителей, серного вяжущего и различных модифицирующих добавок [36].

Предпосылками к использованию серы как связующего являются:

- низкая стоимость серы;
- низкие энергетические затраты на плавление серы и изготовление серного бетона, по сравнению с затратами на производство цемента и цементных бетонов.

В последние годы в ряде стран в качестве добавки к нефтяному битуму успешно используется сера. Данный выбор основывается на трёх основных причинах.

- 1) снижение расхода битума до 40%;
- 2) возможность использования местных песчаных грунтов, слабых каменных и золошлаковых материалов;
- 3) улучшение реологических свойств асфальтобетонных покрытий.

К числу таких свойств относятся:



- увеличение прочности при сжатии, что даёт возможность уменьшить толщину соответствующих слоев покрытий;
- увеличение теплоустойчивости без значительного увеличения жёсткости при низких температурах;
- приготовление смесей на основе сернобитумного вяжущего при более низких температурах нагрева компонентов;
- повышение устойчивости к динамическим нагрузкам;
- повышение устойчивости к воздействию дизельного топлива.

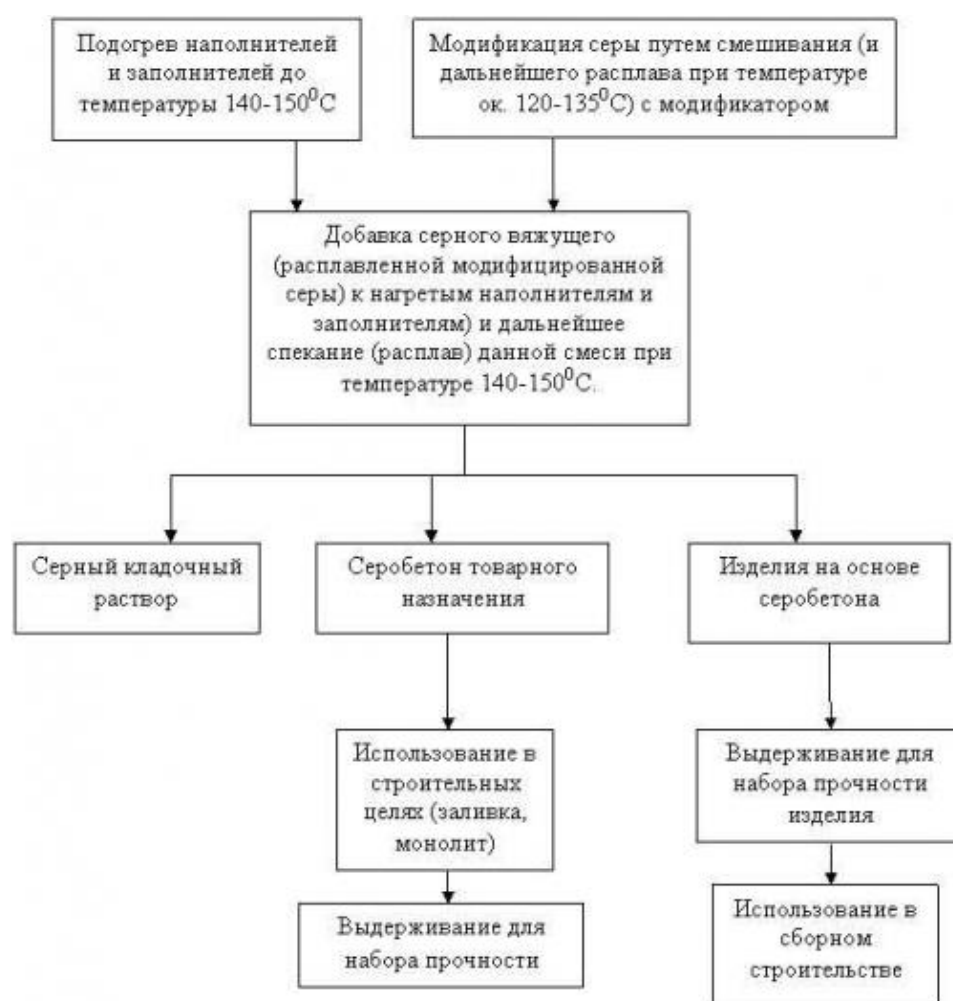


Рисунок 1.1 - Обобщенный вариант технологии производства серобетона

### 1.2.4 Производство сероасфальта

Сероасфальт – асфальтовая смесь на основе серного битума. Серный битум – вяжущее, в котором до 40% битума замещается серой. При производстве сероасфальта на основе серного битума используются обычные инертные материалы, а также возможно применение некондиционных инертных материалов (отсев дробления доломитового щебня и т.д.), использование которых в сочетании с обычным битумом невозможно.

Сероасфальт отличается от обычного асфальта более высокой прочностью, износоустойчивостью, устойчивостью к температурным воздействиям, удобоукладываемостью. Принципиальная схема производства сероасфальта представлена на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 - Технологическая схема производства серобитумного вяжущего

При приготовлении сероасфальта — 40% дорогостоящего дорожного битума заменяется модифицированной серой. Необходимо отметить, что

сероасфальт можно укладывать практически круглогодично, он не трескается при низких температурах и не размягчается в жаркую погоду летом, так как температура плавления серы — +125°C.

Особенностями технологического процесса производства сероасфальта является его простота. Процесс производства сероасфальта похож на производство «обычного» асфальта. Но вместо дорожного битума в сероасфальт добавляется модифицированная сера или обычная техническая сера + модификаторы.

В настоящее время разработаны технологии производства серобитумного вяжущего (СБВ), в котором до 40% дорожного битума замещается более дешевой газовой серой.

В основу технологии положен принцип получения активированной смеси сера/битум. Данная смесь устойчива при хранении, переплавке, перевозке, и используется в производстве так же, как и обычный дорожный битум.

Использование активированной коллоидной смеси сера/битум позволяет получить значительно более прочные, износоустойчивые и термостойкие верхние дорожные покрытия, по сравнению с обычными покрытиями из асфальтобетона, что подтверждено лабораторными исследованиями и натуральными испытаниями опытных и контрольных участков автодорог.

Применение серы позволяет использовать помимо битума тяжёлые остатки нефтяных и буровых шламов, замазученных грунтов и гудроны.

Высокая адгезия сероасфальта требует точного соблюдения технологического регламента и постоянного контроля параметров и свойств получаемого продукта: температуры, срока использования, времени укладки и т.д.

### 1.2.5 Модифицирование серы

Несмотря на ряд положительных свойств, которыми обладают серные цементы и бетоны, серное вяжущее имеет один недостаток. При переходе из расплавленного состояния в твёрдое происходят усадка, это связано с происходящими процессами кристаллизации. При кристаллизации меняется плотность, происходит усадочная деформация, вызывающая растягивающее напряжение, что ведёт к появлению микро и макротрещин.

Данную проблему можно решить при использовании полимерной серы. Полимерная сера представляет собой спиралеобразные цепи, содержащих до  $10^4 - 10^6$  атомов серы. Особенностью такой формы является высокая адгезия к минеральному наполнителю, высокая эластичность и нерастворимость в органических растворителях; внутренние напряжения при охлаждении гораздо ниже. Недостатком данной формы серы является её неустойчивость.

Для стабилизации полимерной формы принято использовать модифицирующие добавки, улучшающие реологические свойства серного расплава. Выступая в качестве электрофильного агента, модификатор обеспечивает разрушение связей серных молекул на короткие радикалы; оказывая, таким образом, влияние на вязкость расплава и стимулируя глубокое проникновение серы в структуру материала. Молекулы модификатора при этом встраиваются в полимерную цепь серы, стабилизируя её и предотвращая процесс кристаллизации.

Расплав серы способен глубоко проникать в поры различного диаметра, в том числе капилляры, и в процессе кристаллизации, при последующем охлаждении, прочно соединяться с матрицей. При этом образуется конструкционный материал с взаимопроникающей структурой. Движущей силой процесса пропитки является работа адгезии. Скорость пропитки увеличивается с ростом поверхностного натяжения и снижением вязкости жидкости, что наблюдается и в реальных системах. Поскольку с повышением температуры вязкость снижается более интенсивно, чем поверхностное

натяжение, нагрев жидкости интенсифицирует ее миграцию в капиллярно-пористое тело. При этом жидкость должна хорошо смачивать поверхность твердого тела, в противном случае пропитка не происходит.

### 1.2.6 Теоретические основы выбора оптимального модификатора

Температура и продолжительность нагрева влияют на процесс полимеризации (рисунок 1.3). Кривая температурной зависимости содержания полимерной серы характеризуется тремя участками. Первый участок при температуре 120-160 °С характеризуется незначительным повышением содержания полимерной серы; на втором участке при 160-260 °С содержание полимерной серы резко возрастает; третий участок при 260-440 °С характеризуется вновь незначительным повышением содержания.

Данные изменения происходят за счет увеличения тепловой энергии, направленной на разрыв связей серных молекул. На первом участке для разрыва связей расходуется незначительное количество энергии. При постепенном увеличении температуры связи разрываются интенсивней, способствуя увеличению на втором участке концентрации полимерной серы. При дальнейшем нагреве происходит деструкция полимера, что приводит к снижению скорости образования полимерной серы на третьем участке.

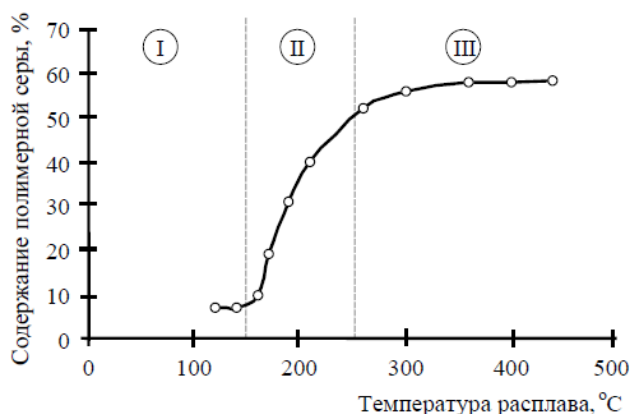


Рисунок 1.3 - Температурная зависимость содержания полимерной серы

На рисунке 1.4 представлена зависимость молярной массы полимерной серы от температуры. Начало процесс наблюдается уже при температуре расплава более 120 °С. При увеличении температуры молекулярная масса серы изменяется. В диапазоне 120-180 °С длина и молекулярная масса микромолекул значительно увеличиваются; при температурах более 180 °С происходит термодеструкция полимера, количество которого при этом продолжает расти.

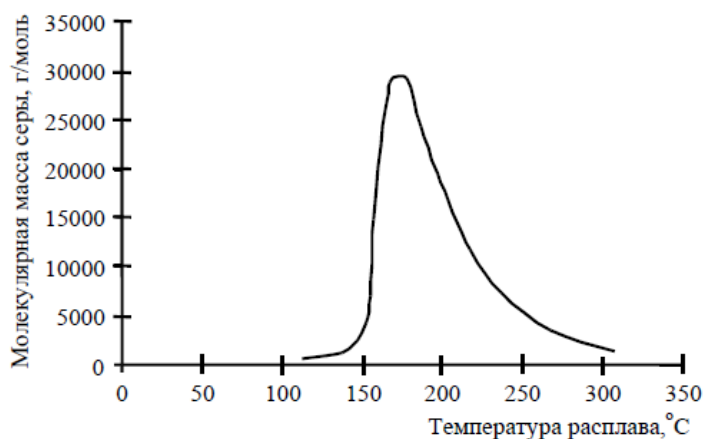


Рисунок 1.4 - Зависимость молярной массы полимерной серы от температуры

Со временем серный полимер реверсирует в кристаллическую модификацию, что связано с наличием нижней предельной температуры полимеризации. При переходе серы из расплавленного состояния в твёрдое происходит увеличение её плотности, что приводит к значительным внутренним напряжениям, и как следствие, к образованию дефектов в структуре материала. Для снижения внутренних напряжений и стабилизации матрицы вводят модифицирующие добавки, регулирующие процесс кристаллизации. Вещества с такими свойствами подразделяют на пластификаторы, стабилизаторы, антисептики и антипирены.

Пластификаторы снижают хрупкость за счёт снижения кристаллизации серы при охлаждении (йод; каучук; инден-кумароновая смола; полистирол; полиизобутилен; поливинилхлорид; олифа; канифоль).

Стабилизаторы изменяют структуру серы, повышая её устойчивость к атмосферным условиям (гексабромбензол; тиоколы; йод; красный фосфор; дициклопентадиен; винилтолуол; гексахлорпараксилол).

Антипирены снижают горючесть (пятихлористый фосфор; акриловый эфир; дибромбутендиол; хлорпарафины).

Антисептики повышают биологическую стойкость серных композиционных материалов (медь углекислая основная; бифенил; динитробензол).

Процесс взаимодействия серы с модификатором протекает в две стадии:

- 1) При температурах свыше  $140^{\circ}\text{C}$  происходит термическое разложение с переходом серы в реакционноспособную форму;
- 2) Химическое взаимодействие серы с модифицирующей добавкой.

## 2 Методы исследований

### 2.1 Определение зернового состава

Одной из важных характеристик сыпучего материала является его зерновой состав. Зерновой состав золы определяют методом ситового анализа.

Метод определения зернового состава заключается в принципе отсева, высушенного до постоянной массы ( $M_1$ ) образца через набор стандартных сит. Сначала осуществляется подготовка пробы. Для этого отбирают пробу объёмом 2-20 литров и высушивают до постоянной массы. Далее проводят испытание.

В качестве испытательной аппаратуры используют:

- Электрошкаф сушильный;
- Сосуды мерные цилиндрические (объёмом 1, 2, 5, 10 и 20 л);
- Стандартный набор сит (с диаметром сеток 0,16; 0,315; 0,63; 1,25 и 2,5 мм).

Подготовленную пробу засыпают в сито, заполняя не более 1/3 высоты его борта. Просеивание проводят вручную или механическим способом при помощи вибропривода. Процесс продолжают до снижения интенсивности просеивания и прекращают при проходе менее 0,1% массы через отдельное сито. Процесс просеивания заканчивают, если при неоднократном ручном встряхивании сита зёрна пробы из него не выпадают. Оставшуюся массу каждого сита ( $m_i$ , г) взвешивают и подсчитывают остаток пробы на ситах и поддоне.

$$\sum m_i = m_i + m_{i+1} + m_{i+2} + \dots + m_{ng}. \quad (2.1)$$

По результатам просеивания рассчитывают остаток пробы на каждом сите ( $a_i$ , г), полученное значение выражают в процентном отношении с округлением до 0,1% по формуле:



$$\alpha_i = \frac{m_i}{M_1} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где  $m_i$  - масса частного остатка на соответствующем сите, г;

$M_1$  - масса пробы, г.

## 2.2 Определение истинной плотности золы

Истинную плотность золы определяют методом пикнометрического анализа [37].

Предварительно взвешенный сухой пикнометр ( $P_0$ ) до метки заполняют пикнометрической жидкостью и взвешивают ( $P_3$ ). В качестве пикнометрической жидкости обычно используют дистиллированную воду. Далее воду сливают, пикнометр оставляют сушиться.

Поместив на 1/3 объёма сухого пикнометра навеску исследуемой золы и взвесив её ( $P_1$ ), залили оставшиеся 2/3 объёма пикнометрической жидкостью. Наблюдаемые пузырьки воздуха указывают на процесс пропитки золы водой. После полной пропитки золы устанавливают пикнометр в предварительно нагретую песчаную баню. Термостатирование проводят в течение 15-20 минут. За это время исследуемая зола должна полностью пропитаться водой. Далее пикнометр охлаждают до комнатной температуры. После полного остывания доводят объём пикнометра водой точно до метки и взвешивают ( $P_2$ ). Удельный вес исследуемой золы ( $d$ , г/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$d = \frac{(P_1 - P_0)}{(P_3 + (P_1 - P_0) - P_2)}, \quad (2.3)$$

где  $P_0$  – вес пустого пикнометра, г;

$P_1$  – вес пикнометра с навеской, г;

$P_2$  – вес пикнометра с навеской и пикнометрической жидкостью, г;

$P_3$  – вес пикнометра с пикнометрической жидкостью, г.

### 2.3 Определение насыпной плотности золы

Для проведения работы подготавливают сосуд, предварительно взвешенный и с рассчитанным объёмом.

Подготовленную золу насыпают в сосуд с высоты 10 см до образования конуса над уровнем сосуда. Затем металлической линейкой осторожно выравнивают поверхность над сосудом вровень с его краями. После этого сосуд взвешивают и записывают полученные результаты. Насыпную плотность золы ( $\gamma_n$ , кг/м<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле [38]:

$$\gamma_n = \frac{(q_2 - q_1)}{V}, \quad (2.4)$$

где  $q_1$  – вес мерного сосуда, кг;

$q_2$  – вес мерного сосуда с порошком, кг;

$V$  – объём мерного сосуда, м<sup>3</sup> (0,001м<sup>3</sup>.)

### 2.4 Определение удельной поверхности золы

Для определения удельной поверхности золы используют метод воздухопроницаемости, измеряя сглаженную поверхность частиц. Данный метод основан на измерении гидравлического сопротивления, оказываемого уплотнённым порошком воздуху, просасываемому через порошок.

Предварительно высушив золу при температуре 105-110 °С, охлаждают её до комнатной температуры. Для проведения дальнейшей работы [39] используют прибор Соминского и Ходакова ПСХ-2, представленного на рисунке 2.1.

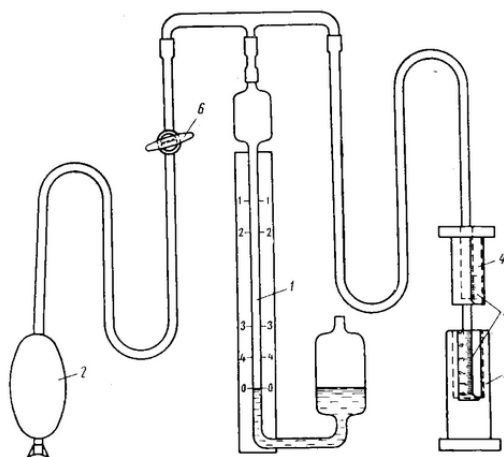


Рисунок 2.1 - Принципиальная схема прибора ПСХ-2

1 – манометр-респиратор; 2 - резиновая груша; 3 – кювета; 4 – плунжер;  
5 – нониус для измерения высоты слоя материала

В кювету укладывают кружок фильтровальной бумаги, вырезанный по размеру внутреннего диаметра кюветы. На кружок высыпают подготовленную навеску золы массой 10 г, взвешенную с точностью до 0,01 г. Разровняв слой, накрывают сверху вторым кружком фильтровальной бумаги и уплотняют навеску плунжером, надавливая на него рукой. Используя нониус на планке плунжера и внешнюю шкалу кюветы, измеряют высоту слоя золы (L).

Убрав плунжер из кюветы, открывают кран и при помощи груши начинают создавать разрежение под слоем рабочего материала, что приводит к поднятию жидкости в манометре до уровня верхней колбочки. Далее, для снижения уровня жидкости в манометре закрывают кран, измеряя при этом время прохождения мениска жидкости между рисками (Т). При быстром падении уровня жидкости замер производят между рисками три и четыре, при медленном – между рисками один и два. Также для расчёта записывают показатель температуры в комнате ( $t^0$ ), где проводят опыт. Удельную поверхность исследуемой золы ( $S$ ,  $\text{см}^2/\text{г}$ ) рассчитывают по формуле:

$$S = K \frac{M \cdot \sqrt{T}}{P} , \quad (2.5)$$

где  $K$  – постоянная прибора для пары рисков, между которыми наблюдается падение уровня жидкости за время  $T$  (значение  $K$  содержится в паспорте прибора);

$M$  – табличная величина, рассчитывается по значениям высоты слоя ( $L$ ) и температуры воздуха ( $t^0$ );

$P$  – величина навески, г.

## 2.5 Определение коэффициентов качества и основности золы

При использовании золошлаковых отходов в промышленности или в сельском хозяйстве можно столкнуться с рядом трудностей, связанных со сложностью и многообразием химического состава. Для определения области дальнейшего использования золы в качестве вторичного сырья, необходимо, прежде всего, оценить такие показатели как модуль основности ( $M_o$ ), модуль силикатности ( $M_c$ ) и коэффициент качества ( $K$ ).

- Модуль основности ( $M_o$ ), или гидравлический модуль, предназначенный для учёта влияния щелочных оксидов. Представляет собой отношение содержания щелочных оксидов к сумме кислотных. При расчёте показателя принята следующая классификация показателей. При значении модуля больше единицы золошлаки относят к основным, обладающим вяжущими свойствами; при значении меньше единицы – к кислым золошлакам. Модуль рассчитывают по следующей формуле:

$$M_o = \frac{CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{Si_2O + Al_2O_3} \quad (2.6)$$

- Силикатный модуль ( $M_c$ ), или кремнеземистый модуль, показывает отношение количества оксида кремния, к суммарному содержанию оксидов алюминия и железа, выражая таким образом пропорциональное отношение минеральных силикатов к минеральным плавням. Модуль рассчитывается по следующей формуле:

$$M_c = \frac{Si_2O}{Fe_2O_3 + Al_2O_3} \quad (2.7)$$

- Коэффициент качества (К) оценивает гидравлическую активность. Выражается в отношении оксидов повышающих гидравлическую активность к оксидам, снижающим её.

$$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + MgO}{Si_2O + TiO_2} \quad (2.8)$$

На основании полученных данных золошлаковые материалы подразделяют на активные, скрыто активные и инертные (таблица 2.1)

Таблица 2.1 – Классификация золошлаковых отходов

Химические свойства		Золошлаковые материалы		
		Активные	Скрыто активные	Инертные
Показатели качества	M <sub>о</sub>	0,5-2,8	0,1-0,5	<0,1
	M <sub>с</sub>	1,5-7,8	1,4-3,6	1,3-3,2
	K	1,0-3,6	0,5-1,5	0,4-0,9
Содержание форм кальция	CaO <sub>общ</sub>	20-60	5-20	0,5-5
	CaO <sub>своб</sub>	0-30	0-2	0-1
	CaO <sub>сульф</sub>	0,5-9	0,2-2	0,1-1,6
	CaO <sub>карб</sub>	15-45	5-15	0-5

## 2.6 Определение механической прочности

Одним из важных физико-механических показателей гранул является прочность. Оценка прочности основана на сжатии образцов на пресс и доведении их до разрушения.

Из-за неровностей краёв гранул происходит неравномерное распределение раздавливающего усилия, что затрудняет определение удельного давления разрушения. Поэтому данные, полученные в ходе эксперимента, носят удельный характер и нуждаются в статической обработке.

При проведении испытания подготовленный образец располагается в центре опорной плиты пресса. Далее образец непрерывно нагружают, повышая равномерно давление со скоростью 0,5 МПа (5 кгс/см<sup>2</sup>) в секунду.

Предел прочности при сжатии ( $R_{сж}$ , кгс/см<sup>2</sup>) характеризуется отношением показателя разрушающего усилия к площади поперечного сечения гранулы и рассчитывается по следующей формуле:

$$R_{сж} = \frac{P}{F}, \quad (2.9)$$

где  $P$  – разрушающее усилие, Н (кгс);

$F$  – площадь поперечного сечения гранулы, см<sup>2</sup>.

## 2.7 Определение водопоглощения

Определение водопоглощения проводят сравнивая массу пробы в насыщенном водой состоянии и после высушивания. Из аппаратуры используются весы; сушильный шкаф; сосуд для пробы с водой.

Пробу промывают и высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы. В сосуд с водой комнатной температуры помещают образцы так, чтобы уровень воды над образцами был не менее чем на 20 мм. Пробу выдерживают в таком положении в течение 48 часов. Затем пробу вынимают из воды, и удалив влагу с поверхности, взвешивают. Водопоглощение ( $W_{полг}$ , % масс.) рассчитывают по формуле:

$$W_{полг} = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100, \quad (2.10)$$

где  $m$ -масса образца или пробы в сухом состоянии, г;

$m_1$ -масса образца или пробы в насыщенном водой состоянии, г.

## **4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

### **4.1 Введение**

Целевым результатом проведённой исследовательской работы стало определение качественных показателей золы Северской теплоэлектроцентрали для использования её в качестве наполнителя в серные композиционные материалы.

Проблема отходов занимает важнейшее место среди основных экологических проблем современности. Поэтому утилизация отходов ТЭС – одна из актуальных проблем. В настоящее время в целом по стране утилизируется не более 5-10 % золошлакового материала в различных отраслях строительства и промышленности. Остаток хранится в золошлакоотвалах без использования. При этом накопление золошлаков не прекращается, а, с учетом растущих потребностей в электроэнергии и недостаточных темпов развития других источников ее производства, увеличение количества складировемых золошлаковых отходов будет возрастать.

Известно, что даже при нормальной эксплуатации золошлакоотвалов имеют место проявления неблагоприятных геоэкологических процессов и явлений, нарушающих экологическое равновесие в районах их размещения.

Вместе с тем золошлаковые материалы по химическому и минералогическому составу во многом идентичны природному минеральному сырью. Использование их в промышленности, строительной индустрии и сельском хозяйстве – один из стратегических путей решения экологической проблемы в зоне работы ТЭС.

Актуальность проблемы накопления золошлаков определяется еще и тем, что в энергетической стратегии государства доля тепловых электростанций растет.

#### 4.2 Потенциальные потребители результатов исследования

Золы широко применяются в различных сферах жизни. Это может быть строительство, сельское хозяйство, промышленность, санитарная обработка.

В производстве отдельных видов бетона используется зола уноса. Применение зависит от ее вида. Гранулированную золу применяют в дорожном строительстве для основания парковок, площадок хранения ТБО, велосипедных дорожек, набережных.

Зола уноса сухого улавливания используется для укрепления грунтов как самостоятельное вяжущее и быстро твердеющее вещество. Ее также можно применять для строительства дамб, плотин и других гидротехнических сооружений. Для производства гидротехнического бетона золу используют в качестве заменителя цемента (до 25 %). Как заполнитель (мелкий и крупный) золу включают в процесс при производстве шлакобетона и блоков, применяемых при возведении стен.

Широко используется при производстве пенобетона. Добавление золы в пенобетонную смесь увеличивает ее агрегативную устойчивость.



Рисунок 4.1 – Сегменты рынка потребления золошлаковых отходов



### 4.3 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. На примере безобжигового зольного гравия приведём анализ конкурентоспособности данного теплоизоляционного материала.

Теплоизоляционный материал	Страна	Производитель
1. Безобжиговый зольный гравий – 1 (Бф)	Россия	НИ ТПУ, г. Томск
2. Безобжиговый зольный гравий – 2 (Бк1)	Россия	ГУ КузГТУ, г. Кемерово

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность	
		Бф		Бк1	Бф	Бк1
1	2	3	4	5	6	7
<b>Свойства сорбентов</b>						
1. Экологичность	0,2	5		5	1	1
2. Прочность	0,1	5		2	0,5	0,2
3. Атмосферостойкость	0,1	5		3	0,5	0,3
4. Пористость	0,1	5		5	0,5	0,5
5. Насыпной вес	0,2	5		5	1	1

<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>					
1. Уровень проникновения на рынок	0,1	5	3	0,5	0,3
2. Стоимость	0,2	2,5	5	0,5	1
<b>Итого</b>	<b>1</b>	<b>32,5</b>	<b>28</b>	<b>4,5</b>	<b>4,3</b>

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i, \quad (4.1)$$

где  $K$  – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

$B_i$  – вес показателя (в долях единицы);

$B_i$  – балл  $i$ -го показателя.

Результаты вычислений показали, что  $K_6 = 4,5$ , а  $K_0 = 4,3$ .

Несмотря на то, что безобжиговый зольный гравий менее развит на рынке, однако, конкурентоспособность у него получилась больше, чем ГУ КузГТУ, г. Кемерово. Это можно объяснить тем, что по свойствам безобжиговый зольный гравий (НИТПУ) лучше подходит для изготовления конструкционно-теплоизоляционных лёгких бетонов. Конкурентным преимуществом использования безобжигового зольного гравия (НИТПУ), по сравнению с безобжиговым (ГУ КузГТУ), является его низкая стоимость. Такое преимущество может заинтересовать инвесторов.

#### **4.4 SWOT-анализ**

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта.

Таблица 4.2 – Матрица SWOT

	<p><b>Сильные стороны проекта:</b></p> <p>С1. Экологичность технологии</p> <p>С2. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями</p> <p>С3. Наличие бюджетного финансирования</p> <p>С.4 Квалифицированный персонал</p>	<p><b>Слабые стороны проекта:</b></p> <p>Сл1. Отсутствие достаточного финансирования проектов</p> <p>Сл2. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца</p>
<p><b>Возможности:</b></p> <p>В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ</p> <p>В2. Появление спроса на продукт</p>	<p>В связи с уникальными свойствами материала (экологичность, низкая стоимость) у данного научного исследования есть шансы выйти на российский рынок. Есть необходимость заинтересовать инвесторов, чтобы данное исследование нашло практическое применение в промышленности.</p>	<p>Несмотря на достоинства исследования и на наличие возможностей его реализации, оно не развито на рынке из-за наличия альтернативных разработок (на рынке закрепило позиции множество других потенциально значимых исследований в области применения золы в производстве теплоизоляционных материалов). Соответственно, из-за незаинтересованности потенциальных потребителей отсутствует финансирование и необходимое оборудование для дальнейшего развития.</p>

<b>Угрозы:</b> У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Ограничение на экспорт технологии У3. Введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции	Не смотря на достоинства данной методики исследования, так же есть и угрозы, которые связаны с отсутствием спроса в других научных центрах мира, так как всегда есть здоровая конкуренция между другими учеными, которые так же способны изобрести новые варианты и способы решения данной задачи.	Отсутствие финансирования и незаинтересованность потенциальных потребителей в научной разработке является проблемой для дальнейшего её развития. Следует выработать маркетинговую стратегию в области продвижения на рынок.
--	--	---

#### 4.5 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Таблица 4.3 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определён имеющийся научно-технический задел	4	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	3
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	5
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	3
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	2	5

## Продолжение таблицы 4.3

6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	4
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	3
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	5
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	4
11	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	2
12	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	1	4
13	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	2	2
14	Проработан механизм реализации научного проекта	2	3
<b>ИТОГО БАЛЛОВ:</b>		36	49

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (4.2)$$

где  $B_{\text{сум}}$  – суммарное количество баллов по каждому направлению;

$B_i$  – балл по  $i$ -му показателю.

По итогам степени готовности научного проекта к коммерциализации  $B_{\text{сум}}=36$ . Перспективность научной разработки оказалась средней. Это вызвано недостатком финансирования, необходимого оборудования, квалифицированных специалистов, а также спроса на данный продукт. Для повышения перспективности следует проводить доработку научного проекта.

## 4.6 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать, и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

*Устав проекта* документирует бизнес-потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать.

*Устав научного проекта магистерской работы:*

### 4.6.1 Цели и результат проекта

Таблица 4.4 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Научно-образовательный центр Н.М. Кижнера	Получить серный композиционный материал состоящий из зольного наполнителя

Таблица 4.5 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Исследовать золу Северской ТЭЦ в качестве наполнителя в серные композиционные материалы
Ожидаемые результаты проекта:	Существенно улучшить технико-экономические показатели
Критерии приемки результата проекта:	Адекватность результатов
Требования к результату проекта:	Стандартизация готового продукта

#### 4.6.2 Организационная структура проекта

Таблица 4.6 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции
1	Фролова И.В.	Руководитель (Научный руководитель)	Предоставление заданий; проведение экспериментов, консультации; обсуждение результатов, диссертации
2	Черепанова Н.В.	Эксперт	Консультирует по вопросам финансового менеджмента, ресурсоэффективности и ресурсосбережения
3	Волков Ю.В.	Эксперт	Консультирует по вопросам безопасности жизнедеятельности
4	Парнюгин А.С.	Эксперт	Консультирует по части английского языка
5	Анненков А.И.	Исполнитель (Магистрант)	Проведение экспериментов обработка экспериментов, выполнение расчетов, написание ВКР

#### 4.7 Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

#### 4.7.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализации укрупненной структуры работ. На рисунке 4.2 представлен шаблон иерархической структуры работ по проекту.

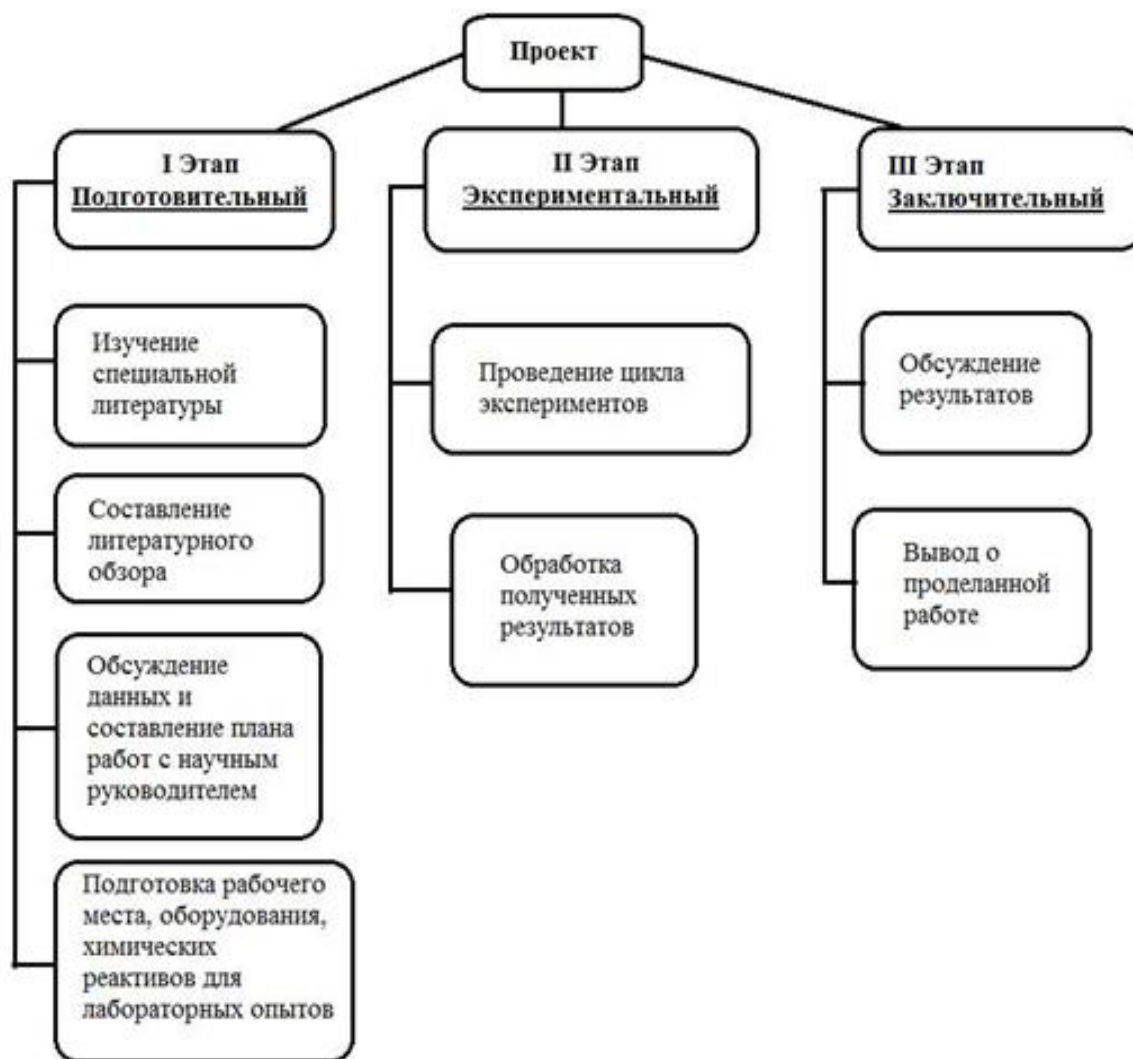


Рисунок 4.2 - Иерархическая структура работ проекта



#### 4.7.2 План проекта

Таблица 4.7 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работы	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Составление технического задания	13	01.09.2016	15.09.2016	Фролова И.В. Анненков А.И.
2	Изучение литературы	87	16.09.2016	27.12.2016	Фролова И.В. Анненков А.И.
3	Выбор направления исследования	18	12.01.17	31.01.2017	Фролова И.В. Анненков А.И.
4	Теоретические и экспериментальные исследования	229	02.02.17	29.01.2018	Фролова И.В. Анненков А.И.
5	Обобщение и оценка результатов	21	01.02.18	26.02.2018	Фролова И.В. Анненков А.И.
6	Разработка технической документации проектирования	51	29.02.18	29.04.2018	Фролова И.В. Анненков А.И.
7	Оформление комплекта документации	20	04.05.2018	27.05.2018	Фролова И.В. Анненков А.И.
<b>ИТОГО</b>		439			

## 4.8 Бюджет научного исследования

### 4.8.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

Таблица 4.8 – Расчёт затрат на реактивы и лабораторную посуду

№ п/п	Наименование затрат	Единица измерений	Расход	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
1	Бюксы	шт	4	120	480
2	Бумага фильтровальная	упаковка	1	120	120
3	Ножницы	шт	1	100	100
4	Ручка	шт	1	10	10
5	Секундомер	шт	1	200	200
6	Пикнометр	шт	2	215	430
7	Вода	л	1	80	80
8	Зола углей ТЭЦ	кг	1	60	60
9	Жидкое стекло	л	0,4	100	40
10	Сера	кг	0,5	40	20
Итого					1 540

Таблица 4.9 – Расчёт затрат на оборудование

№ п/п	Наименование оборудования	Количество	Срок службы, лет	Стоимость, руб.
1	Весы лабораторные аналитические	1	8	35 000
2	Весы лабораторные технические	1	8	2 500
3	Сушильный шкаф	1	10	18 000
4	Эксикатор	1	10	1 800
5	ПСХ-2	1	10	15 000
6	Вибростол с ситами	1	10	20 000
<b>ИТОГО</b>				92 300

Таблица 4.10- Материальные затраты на средства защиты

Наименование	Количество, шт	Стоимость с НДС, руб/шт	Сумма, руб
Халат	1	1000	1 000
Перчатки	2	100	200
<b>ИТОГО</b>			1 200

Таблица 4.11 – Общие материальные затраты на научно-технические исследования

Вид затрат	Сумма, руб
Материальные затраты на реактивы и лабораторную посуду	1 540
Материальные затраты на оборудование	92 300
Материальные затраты на средства защиты	1 200
<b>ИТОГО:</b>	96 040

#### 4.8.2 Основная заработная плата

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда.

В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы (размер определяется Положением об оплате труда).

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{3п} = 3_{осн} + 3_{доп} , \quad (4.3)$$

где  $3_{осн}$  – основная заработная плата;

$Z_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ( $Z_{\text{осн}}$ ) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия)

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (4.4)$$

где  $Z_{\text{дн}}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

$T_{\text{раб}}$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.

Среднедневная заработная плата работника, руб.

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (3.5)$$

где  $Z_{\text{м}}$  – месячный должностной оклад работника, руб.

$M$  – количества месяцев работы без отпуска в течение года:

При отпуске в 48 раб. дней  $M = 10,4$  месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Таблица 4.12 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер (дипломник)
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	66	66
-Выходные	52	52
-Праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени	48	48
-Отпуск	48	48
-Невыходы по болезни	-	-
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	251

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (4.6)$$

где  $Z_{\text{б}}$  – базовый оклад, руб.

$k_{пр}$  – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

$k_{д}$  – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях - за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

$k_{р}$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Согласно информации сайта Томского политехнического университета должностной оклад (ППС) доцента кандидата наук без учета РК составил 33600 руб., исполнителя – 9893 руб.

$$З_{м(н.рук)} = 33600 \cdot 1,3 = 43\,680 \text{ руб.}$$

$$З_{м(исп)} = 9893 \cdot 1,3 = 12\,860,9 \text{ руб.}$$

Среднедневная заработная плата:

$$З_{дн(н.рук)} = \frac{43\,680 \cdot 10,4}{136} = 3\,340,2 \text{ руб}$$

$$З_{дн(н.рук)} = \frac{12\,860,9 \cdot 10,4}{304} = 440 \text{ руб}$$

Основная заработная плата руководителя (от НИИ ТПУ)

рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда:

$$З_{осн(н.рук)} = 3340,2 \cdot 136 = 454\,257 \text{ руб.}$$

$$З_{осн(исп)} = 440 \cdot 304 = 133\,760 \text{ руб.}$$

Таблица 4.13 - Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$З_б$ , руб.	$k_{пр}$	$k_{д}$	$k_{р}$	$З_м$ , руб.	$З_{дн}$ , руб.	$T_p$ , раб. дн.	$З_{осн}$ , руб.
Руководитель	33600	-	-	1,3	43 680	3 340,2	136	454 257
Инженер дипломник	9893	-	-	1,3	12860,9	440	304	133 760

### 4.8.3 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п.

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{доп}}, \quad (4.7)$$

где  $З_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной зарплаты;

$З_{\text{осн}}$  – основная заработная плата, руб.

Расчет дополнительной заработной платы исполнителей НТИ:

$$З_{\text{доп.рук}} = 454\,257 \cdot 0,12 = 54\,510,84 \text{ руб.}$$

$$З_{\text{доп.дипл}} = 133\,760 \cdot 0,12 = 16\,051,2 \text{ руб.}$$

Таблица 4.14- Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Инженер (дипломник)
Основная зарплата	454 257	133760
Дополнительная зарплата	54 510,84	16051,2
Зарплата исполнителя	508 767,84	149811,2
Итого по статье $C_{\text{зп}}$	658 579,04	

### 4.8.4 Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}), \quad (4.8)$$

где  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Отчисления на социальные нужды составляет 30,2 % от суммы заработной платы всех сотрудников:

$$C_{\text{внеб}} = 658\,579,04 \cdot 0,302 = 198\,890,87 \text{ руб.}$$

#### **4.8.5 Накладные расходы**

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Кроме того, сюда относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др. В расчетах эти расходы принимаются в размере 70 - 90 % от суммы основной заработной платы научно-производственного персонала данной научно-технической организации.

Накладные расходы составляют 80 - 100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{накл}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}), \quad (4.9)$$

где  $k_{\text{накл}}$  – коэффициент накладных расходов.

Электроэнергия, потребляемая оборудованием за период проектирования при ставке 4,09 рублей за 1 кВт\*ч.

Таблица 4.15 – Расчёт затрат на электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность, кВт	Время работы, ч	Энергозатраты за период выполнения работы, кВт*ч	Затраты на энергию, руб
Весы лабораторные аналитические	0,14	72	10,08	41,23
Весы лабораторные технические	0,14	36	5,04	20,61
Сушильный шкаф	2,7	108	291,6	1 192,64
<b>ИТОГО</b>				1 254,48

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИР. В проекте не предусмотрены затраты, связанные с выплатой дополнительной заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта, научными и производственными командировками, оплатой работ, выполняемых другими организациями и предприятиями. Смета затрат приведена в таблице 3.16.

Таблица 4.16 – Смета затрат на выполнение НИР

Статьи затрата	Затраты, руб.
Сырье и материалы	2 740
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	92 300
Фонд заработной платы	658 579,04
Отчисления на социальные нужды	198 890,87
Накладные расходы	1 254,48
<b>ИТОГО</b>	953 764,39



Проанализировав смету затрат на выполнение научно – исследовательской работы позволило сделать вывод, что существующий вариант решения, поставленной в магистерской диссертации химической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

### **Список публикаций**

1. Анненков А.И. Эффективность использования серощебня на основе золы-уноса в производстве бетона / А.И. Анненков, И.В. Амеличкин, А.Б. Доржиева, У.В. Бедрицкая / В сборнике: Высокие технологии в современной науке и технике Сборник научных трудов VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. Под редакцией А.Н. Яковлева. 2017. С. 229-230.